

**Oxidationsschutz für neuartige Hochtemperatur-
Leichtbauwerkstoffe durch Ionenimplantation**

von

Dr. A. Donchev
Prof. M. Schütze

DECHEMA e.V. Karl-Winnacker-Institut
Frankfurt/Main

und

Dr. R. Yankov
Dr. A. Kolitsch
Prof. W. Möller

Forschungszentrum Dresden-Rossendorf
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
Dresden

2007

DECHEMA e.V. Karl-Winnacker-Institut
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
Forschungszentrum Dresden
Namen der Forschungsstelle(n)

176 ZBG / 1 + 2 / 1
AiF-Vorhaben-Nr./GAG

01.04.2005 bis 30.06.2007
Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.04.2005 bis 30.06.2007

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema: Oxidationsschutz für neuartige Hochtemperatur-Leichtbauwerkstoffe durch Ionenimplantation

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- ist beigelegt
 liegt bereits vor
 wird fristgerecht nachgereicht

Frankfurt, 20.09.2007
Ort, Datum

Prof. M. Schütze
Unterschrift

Dresden, 20.09.2007
Ort, Datum

Prof. W. Möller
Unterschrift

Zusammenfassung

Das Projekt sollte den Nachweis der Wirksamkeit des Halogeneffekts auch bei realen Bauteilen aus TiAl-Legierungen liefern. Hierzu sollte die Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³) von Fluor in größere Proben bzw. Bauteile ertüchtigt werden. Die implantierten Proben sollten bei Temperaturen von 720°C und höher, je nach ihrem späteren realen Einsatz, getestet werden.

Hierzu wurde aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Projekte AiF-Nr. 31 ZBG-ZUTECH und 104 ZBG eine neue PI³-Anlage aufgebaut. Der Einsatz von Fluorgas oder fluorhaltigen Precursorgasen bedingt unter anderem den Einsatz spezieller Pumpen, um die PI³-Kammer zu evakuieren. Die neue Anlage wurde mit kleinen TiAl-Coupons (10 × 10 × 1 mm) kalibriert. Die optimalen Implantationsparameter wurden anschließend auf die Großproben bzw. die realen Bauteile übertragen.

Der Fluoreffekt konnte an Proben im Labormaßstab unter thermozyklischer Beanspruchung bei 900°C bis zu einem Jahr (= 8760 Stunden) und auch in wasserdampfhaltigen Atmosphären nachgewiesen werden. Bis zu 1050°C wurden Versuche mit einer Laufzeit von 1200 Stunden mit ebenfalls positivem Fluoreffekt erfolgreich durchgeführt. Ohne eine Verbesserung ihrer Oxidationsbeständigkeit können Bauteile aus TiAl-Legierungen im Dauereinsatz nicht über 750°C eingesetzt werden. Die Möglichkeiten der Oxidationswiderstandsteigerung sind vielfältig, wobei Oberflächenmethoden im Hinblick auf den Erhalt der optimalen mechanischen Eigenschaften der Werkstücke zu bevorzugen sind. Die Anwendung von „dickeren“ Coatings ist allerdings in der Regel problematisch, da deren Sprödphasen als Risskeimbildungsstellen wirken können. Der Halogeneffekt durch Ionenimplantation bietet hier einige Vorteile, da hier nur die Oberflächenrandzone bis zu einer maximalen Tiefe von 1 µm beeinflusst wird und die Bauteile für ihren späteren Einsatz optimiert hergestellt werden können. Die Implantation stellt den letzten Schritt in der Herstellung von TiAl-Bauteilen dar.

Auf unbehandelten Proben bildet sich bei der Hochtemperaturoxidation in Luft eine dicke, schnell wachsende Mischoxidschicht aus TiO₂/Al₂O₃, welche zusätzlich noch mit Nitriden an der Metallrandzone durchsetzt ist. Proben nach Fluorimplantation sind dagegen von einer dünnen Al₂O₃-Schicht bedeckt, welche das Bauteil gegenüber dem Angriff der Atmosphäre zu schützen vermag und unter Temperaturwechselbeanspruchung nicht abplatzt. Diese Beobachtungen wurden auch bei den getesteten Bauteilen gemacht. Unbehandelte Turbinenschaufeln für einen Einsatz in Flugzeugtriebwerken bilden bei 720°C bzw. 800°C eine nicht schützende Mischoxidschicht auf der Oberfläche. Bei Abgasturboladerrotoren für neue Automotoren, die bis zu 1050°C heiß werden können, kann dies schnell zur Zerstörung des Bauteils führen. Mit Fluor PI³-implantierte Bauteile weisen dagegen nach Hochtemperaturoxidation an Luft eine schützende Al₂O₃-Schicht auf, welche auch bei Temperaturwechselbeanspruchung intakt bleibt. Bauteile aus TiAl können nun für die vorgesehenen Einsatzgebiete hergestellt und optimiert werden. Eine reale Anwendung von optimierten TiAl-Bauteilen kann somit in Kürze erfolgen. Bei mehreren Treffen während des Projekts wurde der Aufbau einer PI³-Anlage bei einem industriellen Projektpartner besprochen. Dieser ist nach Abschluss des Projektes vorgesehen, wobei einzelne Teile schon angeschafft wurden, so dass relativ schnell mit der PI³ im industriellen Maßstab begonnen werden kann.

Die Ziele des Projektes wurden somit erreicht!

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Ziele:

1. Aufbau einer PI³ zur Implantation von Fluor
2. Implantation von Bauteilen
3. Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit der implantierten Bauteile

Ergebnisse:

zu 1. Die neue PI³-Anlage wurde an der Forschungsstelle 2, dem Forschungszentrum Dresden, aufgebaut. Die Vakuumkammer wurde innen mit Aluminiumblechen ausgekleidet, um Verunreinigungen durch Reaktionen des Plasmas mit der Wand zu vermeiden. Ein Probenhalter wurde aus Titan hergestellt. Für die Bauteile und Großproben mussten je nach Geometrie gesonderte Halter angefertigt werden, um einen optimalen Kontakt mit der Spannungsquelle zu gewährleisten, was für eine homogene Implantation notwendig ist.

zu 2. Nach Kalibrierung der Anlage mit Kleinproben wurden Proben komplexer Geometrie und fertige Bauteile mit den optimalen Implantationsparametern implantiert. Der Zeitaufwand pro Implantation beläuft sich auf 33 Minuten, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Evakuierung der Kammer deutlich länger dauert. Durch ein Schleusensystem lassen sich allerdings die Zeiten deutlich verkürzen

zu 3. Die implantierten Großproben bzw. die Bauteile bilden ohne Implantation während der Hochtemperaturoxidation in Luft eine Mischoxidschicht, die bei 1050°C innerhalb von Minuten nach Herausholen der Proben aus dem Ofen fast völlig abplatzt und somit zu einer beschleunigten Zerstörung der Bauteile führen kann. Nach Fluorimplantation dagegen bildet sich eine Aluminiumoxidschicht, welche Temperaturwechselbeanspruchung ohne Abplatzen übersteht und somit die Bauteile zu schützen vermag. Die Lebensdauer solcher behandelte TiAl-Komponenten ist damit wesentlich höher als die unbehandelte Bauteile.

Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Die Einsatzmöglichkeiten dieser neuen Legierungsklasse werden durch Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit auf Temperaturen bis zu 1050°C deutlich ausgeweitet und in Hochtemperaturanwendungen mit bewegten Teilen können somit wesentlich höhere Wirkungsgrade erreicht werden. Das Ersetzen der bei hohen Temperaturen herkömmlich genutzten schweren Hochtemperaturstähle oder Nickelbasissuperlegierungen (Dichte bis ca. 9 g/cm³) durch diese neue Leichtbauwerkstoffgruppe (Dichte ca. 4 g/cm³) in bestimmten Hochtemperatureinsatzgebieten ermöglicht höhere Drehzahlen, schnelleres Anfahren und weitere Vorteile. Der Energieaufwand wird verringert, was gerade unter Berücksichtigung der zunehmenden Klimadiskussion und des Umweltschutzes erstrebenswert ist. Auch unter ökonomischen Gesichtspunkten ist z.B. eine Reduzierung des Treibstoffverbrauchs ein Pluspunkt für die Verwendung dieser Materialien.

Nutzen für kleinere und mittlere Unternehmen (KMU)

Die Herstellung von Titanaluminiden bzw. deren Oberflächenveredelung erfolgt überwiegend von kleinen und mittleren Unternehmen. Der Einsatz dieser Legierungen in z.B. der Luft- und Raumfahrtindustrie bedeutet eine Ausweitung der Absatzmärkte für diese Unternehmen. Die am Projekt beteiligten kleinen Implantationsbetriebe können ihre umfangreichen Erfahrungen mit dem PI³-Verfahren z.B. aus der Halbleitertechnik nun auf neue Bereiche ausdehnen. Die Ergebnisse des Projektes bedeuten einen Wettbewerbsvorsprung für die deutschen KMUs, da der Halogeneffekt außerhalb Deutschlands nur ansatzweise studiert wird.

Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Kenntnisstand
3. Experimentelles
4. Ergebnisse
 - 4.1 Ergebnisse der Forschungsstelle 1
 - 4.1.1 Isotherme Auslagerungen
 - 4.1.2 Thermozyklische Auslagerungen
 - 4.1.3 F-PI³ in komplexe Proben
 - 4.1.4 P-PI³ in Bauteile
 - 4.2 Ergebnisse der Forschungsstelle 2
 - 4.2.1 PI³ von Fluor durch CH₂F₂ in Laborproben
 - 4.2.2 F-PI³ in komplexe Proben und Bauteile
5. Zusammenfassung
6. Literatur

1. Einleitung

In den vorangegangenen Projekten AiF-Nr. 31 ZBG-ZUTECH und 104 ZBG konnte der Halogeneffekt auf technische TiAl-Legierungen ausgeweitet und zusätzlich dessen Wirksamkeit unter Temperaturwechselbeanspruchung und feuchten Prozessatmosphären nachgewiesen werden. Die Beamline-Ionen-Implantation (BLI, BLI²) von Fluor vermag Laborproben, Coupons der Größe 10 × 10 × 1 mm, unter thermozyklischer Belastung während eines 25h-Zyklus-Test bei 900°C in Laborluft für ein Jahr zu schützen (= 8760 Stunden), wobei zu berücksichtigen ist, dass bei dem BLI²-Prozess nur ebene Flächen implantiert werden können. Die Implantation komplexer Geometrien oder fertiger TiAl-Bauteile muss daher durch die Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PIII, PI³) erfolgen. Die PI³ von Chlor erbrachte für isotherme Oxidationsversuche positive Ergebnisse für dickere Kleinproben (10 × 10 × 3 mm). Die Stabilität des Chloreffektes ist unter thermozyklischen Bedingungen dagegen nicht hinreichend gegeben.

In diesem Projekt sollte daher das PI³-Verfahren für Fluor optimiert werden und gleichzeitig die Implantation von größeren, komplexen Proben bzw. realen TiAl-Bauteilen durchgeführt werden. Diese implantierten Proben sollten anschließend auf ihre Beständigkeit bei Prozesstemperaturen untersucht werden. Das Projekt wurde als Gemeinschaftsarbeit des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V. und des Instituts für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf ausgeführt.

Die Aufgaben des Karl-Winnacker-Institut (KWI) umfassten die Oxidationsversuche der implantierten Proben und Bauteile im mit den industriellen Partnern abgesprochenen Temperaturbereich von 720 – 1050°C. Isotherme thermogravimetrischen Analysen (TGA) dienten zur Bestimmung der Oxidationskinetiken der implantierten Kleinproben. Mit diesen Kleinproben wurde das PI³-Verfahren optimiert. Die Großproben bzw. Bauteile wurden nach optimaler PI³ thermozyklisch ausgelagert, um einen späteren realen Einsatz nachzustellen. Charakterisierung der gebildeten Oxidschichten durch Metallographie, Elektronenstrahlmikroanalyse und Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop gehörten ebenfalls zu den Arbeitsaufgaben des KWI.

Das Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung (IIM) sollte eine neue PI³-Anlage für die Implantation von Fluor aufbauen und diese für die Behandlung von realen TiAl-Bauteilen optimieren. Der Ersatz des aggressiven und gefährlichen reinen Fluorgases durch andere fluorhaltige Gase war ebenfalls Aufgabe des IIM, da eine schnelle Umsetzung der Ergebnisse in die Industrie durch die Verwendung von reinem Fluor verzögert worden wäre. Die Fluorprofile nach PI³ wurden durch Elastic-Recoil-Detection-Analysis (ERDA) und Rutherford-Backscattering-Spectrometry (RBS) bestimmt.

Die Materialien und Bauteile wurden von den industriellen Partnern zur Verfügung gestellt. Die Bedingungen für die Oxidationsversuche wurden in enger Absprache mit den Mitgliedern des das Projekt begleitenden Ausschusses festgelegt.

2. Kenntnisstand

Die Metalle Titan und Aluminium sind als Strukturwerkstoffe in vielen Bereichen stark verbreitet und werden schon seit langem eingesetzt. Aluminium lässt sich aufgrund seines Schmelzpunktes von 660°C jedoch nicht bei höheren Temperaturen einsetzen [1]. Auch Titan, das mit 1677°C einen wesentlich höheren Schmelzpunkt besitzt, kann über einen längeren Zeitraum nicht bei Temperaturen oberhalb von ca. 550°C eingesetzt werden, da seine Oxidationsbeständigkeit zu gering ist [2]. Das gebildete Titanoxid (TiO_2) ist stark fehlgeordnet, so dass oberhalb von ca. 550°C Diffusionsprozesse bestimmend werden und die Oxidationskinetik beschleunigt wird [3]. Beide Metalle bilden thermodynamisch sehr stabile Oxide [4].

Die intermetallische Werkstoffgruppe der Titanaluminide wurde dagegen erst in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts zum ersten Mal beschrieben [5, 6]. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils sind vor allem die Legierungen mit einem Al-Gehalt von ca. 40 – 50 at.%, so genannte γ -TiAl-Legierungen, für einen technischen Einsatz interessant [7-9]. Aber auch bei diesen Legierungen wird trotz des hohen Al-Gehaltes von ca. 50 at.% kein schützendes Al_2O_3 gebildet. Aufgrund der fast gleichen thermodynamischen Stabilitäten von Titanoxid und Aluminiumoxid wird auf unbehandelten TiAl-Legierungen bei Hochtemperaturoxidation in Luft immer eine Mischoxidschicht gebildet [10]. Diese Mischoxidschicht besitzt keine Schutzwirkung, so dass ein Dauereinsatz von TiAl-Legierungen je nach Zusammensetzung auf Temperaturen von maximal 750°C beschränkt ist [11]. Die parabolische Wachstumskonstante von Al_2O_3 liegt um einige Größenordnungen niedriger als die von TiO_2 [12]. Eine Al_2O_3 -Schicht ist daher als Schutz gegen Hochtemperaturoxidation sehr gut geeignet und deren Ausbildung erwünscht. Weiterhin verhindert auch der Stickstoff der Luft die Bildung einer reinen Al_2O_3 -Schicht [13]. In reinem Sauerstoff wurden geringere Oxidationsraten als in Luft beobachtet [14]. Die verschiedenen Stadien der Hochtemperaturoxidation von TiAl an Luft sind schematisch an der Abbildung 1 dargestellt. Das Stadium III besitzt keine Langzeitstabilität, sodass nach Auflösung der temporären Al_2O_3 -Barriere Break-Away-Verhalten auftritt, was zum Versagen der TiAl-Bauteile führen kann.

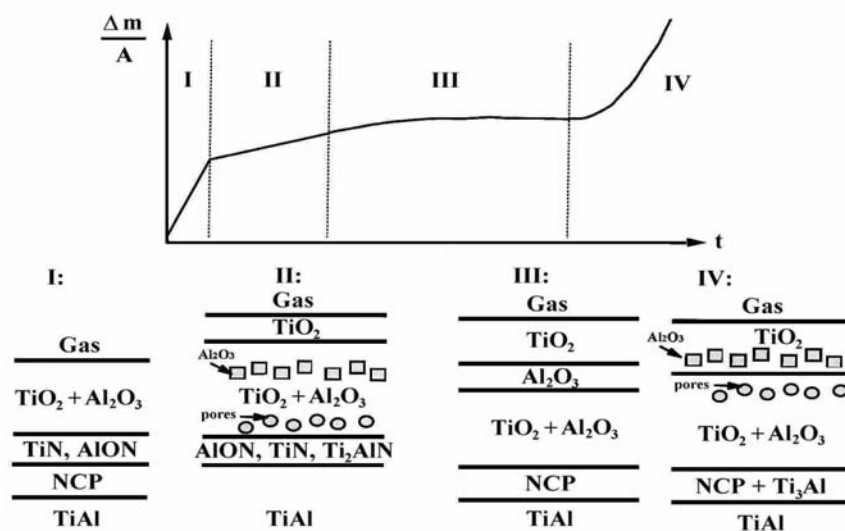


Abbildung 1: Schematische Darstellung der verschiedenen Stadien der TiAl-Oxidation anhand der Massenzunahme-Zeit-Kurve und der entsprechenden Mikrostruktur der Oxidschicht [15]

Die mechanischen Eigenschaften von γ -TiAl auf der anderen Seite würden einen Einsatz auch bei deutlich höheren Temperaturen (bis zu 1000°C) ermöglichen [16]. In Tabelle 1 sind einige ausgewählte Eigenschaften verschiedener Strukturwerkstoffe angeführt.

Eigenschaften	Fe-Legierungen	Ni-Legierungen	Ti-Legierungen	TiAl-Legierungen
Dichte [g/cm ³]	7.7 – 7.9	7.9 – 9.1	4.5	3.7 – 4.0
Kriechbeständigkeit [°C]	800 – 900	800 – 1100	600	750 – 1000
Maximale Einsatztemperatur [°C]	850 – 1100	800 – 1100	600	750
Thermischer Ausdehnungskoeffizient [10^{-6} K^{-1}]	12 – 14	16 – 18	8.4	12.9

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Hochtemperaturwerkstoffe [3, 17 – 19]

Die Verbesserung des Oxidationswiderstandes ist daher ein Schwerpunkt der Forschung an TiAl. Diese Verbesserung des Oxidationswiderstandes kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen kann über Legierungszusätze im Material z.B. durch Zugabe von Niob eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit erreicht werden [20]. Diese Zusätze liegen im at.-%-Bereich, so dass von Makrolegierungszusätzen gesprochen wird. Hierdurch werden die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe beeinflusst [21]. Oberflächenmethoden sind daher oft besser geeignet, da nur der Oberflächenrandbereich bearbeitet wird. Coatings sind aber oft ungeeignet, da diese wegen ihrer Eigenschaften häufig Ausgangspunkt für Anrisse sind, u.a. wegen unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten [22]. Die Zugabe von geringen Mengen an Halogenen (Mikrolegierung) in die Oberflächenrandzone führt zu einer deutlichen Steigerung der Oxidationsbeständigkeit [23]. Dieser so genannte Halogeneffekt bewirkt die selektive Bildung einer schützenden Aluminiumoxidschicht, deren Kinetik um einige Größenordnungen langsamer als die von unbehandelten TiAl-Legierungen ist [24]. In Abbildung 2 sind die thermogravimetrischen Oxidationskinetiken von unbehandeltem und mit Chlor behandeltem TiAl zu sehen.

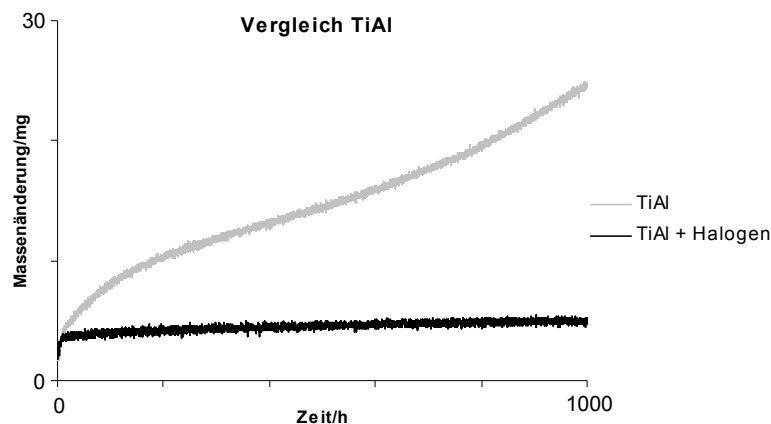


Abbildung 2: Unterschiedliches Massenänderungsverhalten von unbehandeltem und mit Halogen behandeltem TiAl während Hochtemperaturoxidation an Luft (900°C/1000h) [25]

In den vorangegangenen Projekten AiF-Nr. 31 ZBG-ZUTECH und 104 ZBG konnte der Chloreffekt auf alle Halogene ausgeweitet werden und für verschiedene technische TiAl-Legierungen mit Al-Gehalten von 41 – 50 at.% nachgewiesen werden. Mit Hilfe der Beamline-Ionen-Implantation (BLI, BLI²) wurden Fluor, Chlor, Brom und Iod implantiert und das Oxidationsverhalten der implantierten Proben untersucht. Alle Proben zeigten eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit bei 900°C, solange die Halogene optimal implantiert worden waren. Geringe Implantationsenergien (< 40 kV) erbrachten für die schweren Elemente Brom und Iod keinen Erfolg. Durch Fluor und Chlor konnte aber auch bei diesen geringen Energien ein positiver Effekt erzielt werden. Diese Ergebnisse erlaubten eine Übertragung des Halogeneffekts auf die neue Technologie der Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PIII, PI³), da hier nur mit Energien bis maximal 50 kV gearbeitet werden kann. Die schweren Elemente Br und I können bei der PI³ nicht durch die natürliche Oxidschicht implantiert werden, was für einen positiven Effekt aber notwendig ist [26]. Eine Implantation in die Oxidschicht hinein bewirkt keine Änderung des Oxidationsverhaltens [26]. Die PI³ ist im Gegensatz zur BLI² nicht auf ebene Probengeometrien beschränkt, sondern ermöglicht die Implantation komplexer Bauteile (Abb.3). Bei der BLI² können die Profile im Voraus berechnet und durch Wahl der Implantationsparameter (Dosis und Energie) exakt eingestellt werden. Eine PI³-Anlage muss für jedes Material neu kalibriert werden. Die PI³-Technik ist aber in der Halbleiterindustrie eine häufig eingesetzte Methode, und aus diesem Gebiet gibt es sehr viele Erfahrungen [27]. Die PI³ von Chlor ergab bessere Ergebnisse für dicke Proben (10 × 10 × 3 mm) als die BLI² von Cl, bei der nur die ebenen Flächen implantiert worden waren. Isotherme TGA-Messungen zeigten eine geringere Massenzunahme der allseitig PI³ mit Cl implantierten Couponproben im Vergleich mit einer Probe gleicher Form, bei der nur die Flächen aber nicht die Schmalseiten mit Cl implantiert worden sind (Abb. 4). Eine allseitige BLI² hätte einen zu hohen Zeitaufwand bedeutet. Das PI³-Verfahren ist deutlich schneller.

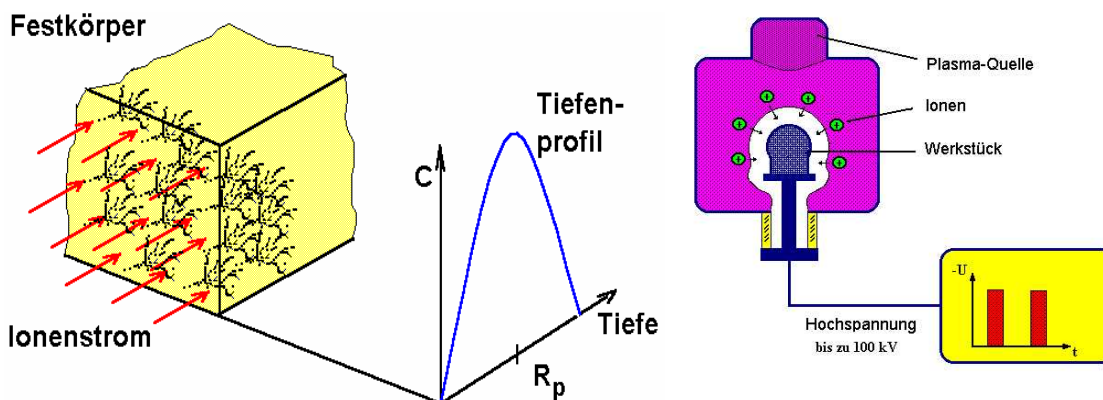


Abbildung 3: Schemata der BLI² (links) und PI³ (rechts)

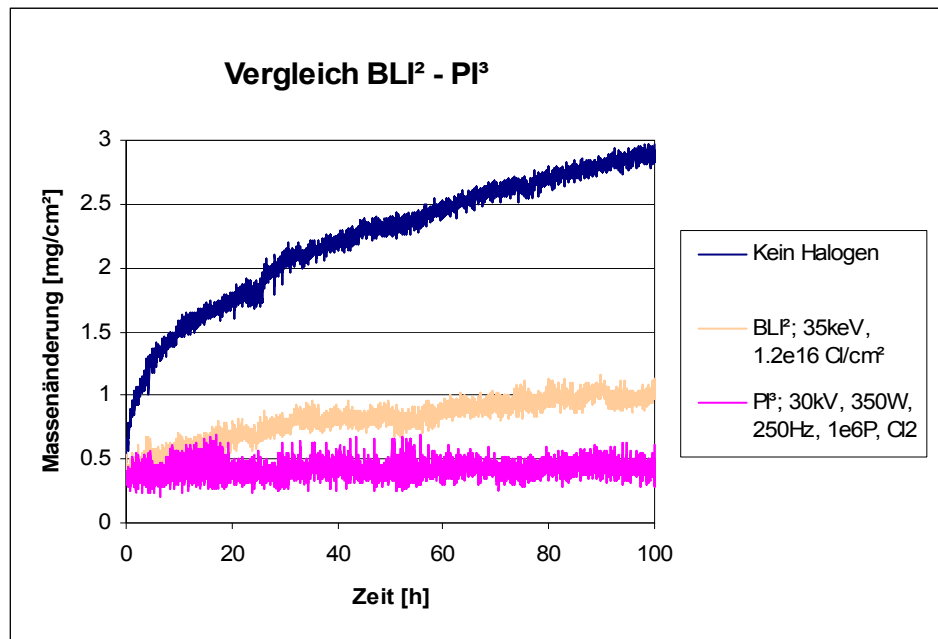


Abbildung 4: TGA-Ergebnisse von drei γ -MET Proben (Coupons $10 \times 10 \times 3$ mm dick) ohne Cl-Implantation und BLI² bzw. PI³ implantiert (900°C/synthetische Luft)

Der Chloreffekt verliert seine Wirkung unter thermozyklischer Beanspruchung [28]. Die langsame Al₂O₃-Kinetik geht nach dem ersten Zyklus verloren. Die BLI² von F dagegen bewirkt einen positiven Effekt auch bei thermozyklischer Oxidation. Der Fluoreffekt ist bei 900°C über ein Jahr stabil (25h-Zyklus-Test). Auch in wasserdampfhaltigen Atmosphären, in denen die Oxidation von TiAl durch eine Reaktion des Wassers mit Titanoxid beschleunigt wird [29], arbeitet der Fluoreffekt. Die positive Wirkung von Fluor wird durch Kombination der schädigenden Mechanismen, Wasserdampf und Temperaturwechsel, was unter realen Einsatzbedingungen auftritt, nicht beeinträchtigt. Die optimale Fluordosis beträgt 2×10^{17} F/cm² [28].

In diesem Projekt sollten die an Laborproben gemachten positiven Erfahrungen mit der BLI² von F auf die PI³ übertragen werden. Hierzu sollte eine neue PI³-Anlage aufgebaut und an Laborproben kalibriert werden. Mit den optimalen Implantationsparametern sollten schließlich komplexe Großproben und reale Bauteile, die von den industriellen Partnern zur Verfügung gestellt wurden, mittels PI³ mit F implantiert und deren Oxidationsverhalten unter praxishnahen Bedingungen (thermozyklische Auslagerungen im Temperaturbereich von 720 – 1050°C) untersucht werden.

3. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit folgenden technischen TiAl-Legierungen durchgeführt (Tab.2)

Legierung	Titangehalt	Aluminiumgehalt	weitere Legierungszusätze
γ -MET	49.5	46.5	4(Cr, Nb, Ta, B)
γ -MET 220	54	42	4(Cr, Nb, Ta, B)
PX-3500	49	46	5Nb
XD-4722	48.2	47	2Cr-2Nb-0.8TiB
TNB	48.5	41.5	10Nb
TNB-V	51	44	5Nb
TNB-V2	46.8	45	8Nb-0.2C
TNB-V3	46.6	45	8Nb-0.2B-0.2C
TNB-V3a	46.8	45	7Nb-1Mo-0.2B-0.2C
TNB-V3b	47	45	7Nb-1Mo-0.2B

Tabelle 2: Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen (in at.%)

Die Probenherstellung erfolgte bei der Legierung γ -MET durch Heraustrennen von 10×10 und 10×20 mm großen Stücken aus Blechen, die 1 mm und 3 mm dick waren, während aus den anderen Materialien, die in Stabform geliefert worden waren, Scheiben mit Durchmessern von 10 bis 30 mm und 1 mm bzw. 5 mm Dicke oder rechteckige Proben mit einer Kantenlänge von $10 \times 10 \times 1$ bzw. $10 \times 10 \times 5$ mm geschnitten wurden. Die dünnen Proben wurden vor der Implantation im Forschungszentrum Rossendorf mit SiC-Papier auf 1200 grit beidseitig geschliffen, während die dickeren Proben zum Teil auch auf den Schmalseiten und somit allseitig poliert wurden. Die BLI² von Fluor an geheizten Proben wurde noch einmal untersucht, wobei in diesem Projekt der Bereich von 600 – 800°C näher untersucht wurde. Die gemeinsame Implantation von Fluor und Silizium, ausgehend von einer Mischung von Fluorgas plus ionisiertes Silizium bzw. SiF_{4(g)}, wurde mit dem BLI²-Verfahren durchgeführt, um Aussagen über die Verwendung von SiF_{4(g)} bei der PI³ machen zu können. Die Parameter der unterschiedlichen BLI² sind in den Tabellen 3 und 4 angeführt. Zusätzlich fanden noch Koimplantationen von Fluor mit Bor bzw. Fluor mit Kohlenstoff statt (Tab.5). Diese Versuche dienten zur Abschätzung der PI³ von Fluor aus BF₃ bzw. CH₂F₂. Fluor wurde auch mit der neuen PI³-Methode (PIII, Plasma-Immersion-Ionen-Implantation) durch ein CH₂F₂-Plasma implantiert. Brom und Iod scheiden aufgrund ihres hohen Atomgewichts für die PI³ aus, da hier mit geringeren Energien gearbeitet wird und diese Elemente somit nicht durch die natürliche Oxidschicht (Anlaufschicht) in das Basismetall implantiert werden können, was für einen positiven Effekt notwendig ist [26]. Diese Elemente wurden von vorne herein aus dem Projekt herausgehalten. Chlor wurde nach dem Projekt 104 ZBG aufgrund seiner mangelhaften Schutzwirkung unter thermozyklischer Beanspruchung aus dem Untersuchungsprogramm gestrichen. Die unterschiedlichen Parameter der PI³, die bei der Kalibrierung der neuen Anlage variiert wurden, werden in Kapitel 5 aufgelistet.

Temperatur	Energie [keV]	Dosis [Hal/cm ²]
650	60	1×10^{17} F/cm ²
700	60	1×10^{17} F/cm ²
750	60	1×10^{17} F/cm ²

Tabelle 3: Parameter der F-BLI² bei unterschiedlichen Temperaturen

Ionen	Energie [keV]	Dosis [cm ⁻²]	R _p [nm]
(SiF) ⁺	150	1×10^{17}	99/99
(F ⁺ + Si ⁺)	60/40	$1 \times 10^{17} / 1 \times 10^{17}$	99/45
(F ⁺ + Si ⁺)	60/150	$1 \times 10^{17} / 1 \times 10^{17}$	99/151

Tabelle 4: Parameter der Koimplantationen von Si und F (R_p = Tiefe des berechneten Maximums der F-Konzentration [30])

Ionen	Energie [keV]	Dosis [cm ⁻²]
(F ⁺ + B ⁺)	60/35	$2 \times 10^{17} / 2 \times 10^{17}$
(F ⁺ + C ⁺)	60/45	$2 \times 10^{17} / 2 \times 10^{17}$

Tabelle 5: Parameter der Koimplantationen von F + B und F + C

Die Profile der implantierten Elemente nach Implantation wurden mittels ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) und RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) bestimmt. Zur Bestimmung der Fluorprofile nach Oxidation wurden PIGE-Messungen (Proton Induced Gamma Emission) durchgeführt, da mit dieser Methode Fluor auch durch die gebildete Oxidschicht gemessen werden kann.

Die Oxidationskinetiken der unterschiedlichen Materialien wurden sowohl für implantierte Proben als auch für solche ohne Halogenbehandlung durch thermogravimetrische Untersuchungen (Thermogravimetric Analysis, TGA) ermittelt. Die Proben werden hierbei in speziellen mit einer Feinwaage verbundenen Quarzglasalterungen fixiert. Die Änderung der Masse der Proben während eines Versuchs konnte somit kontinuierlich ermittelt und in graphischer Form ausgewertet werden. Die Versuche fanden in vertikalen Rohröfen in trockener synthetischer Luft mit einer speziellen, regelbaren Durchflussrate bei Temperaturen von 700°C – 900°C über einen Zeitraum von 100 bis 1200 Stunden statt. Hierzu diente eine Mikrowaage der Firma Sartorius vom Typ M 25 D-V mit einer Messgenauigkeit von $\pm 1 \mu\text{g}$ (Abb.5). Der Waagenraum wurde zum Schutz vor der Prozessatmosphäre bzw. den abdampfenden Spezies, z.B. gasförmige Halogenide, gleichmäßig mit Argon gespült.

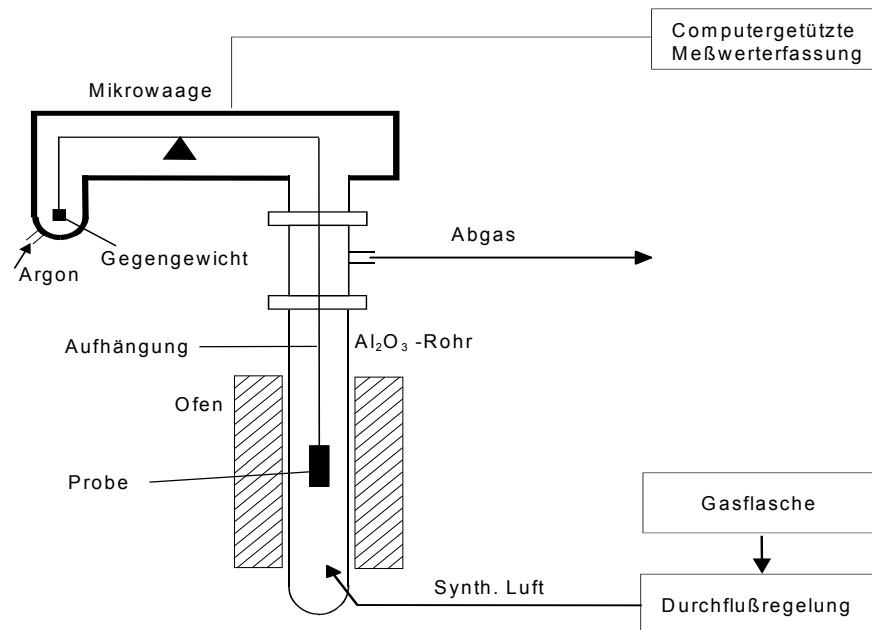


Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer TGA-Apparatur

Quasi-isotherme Oxidationsversuche wurden in einem offenen Kammerofen unter Laborluft bei 1050°C durchgeführt, wobei die Proben alle 100 Stunden aus dem Ofen entnommen, auf RT abgekühlt, gewogen und anschließend nach 2 Stunden wieder in den Ofen zurückgelegt wurden. Zum Wiegen wurde eine Waage der Firma Sartorius vom Typ 1712 mit einer Messgenauigkeit von ± 0.1 mg verwendet.

Thermozyklische Versuche erfolgten in einem offenen Kammerofen unter Laboratmosphäre. Die Proben wurden für 24 Stunden auf Temperatur (900°C) gehalten, aus den Öfen entnommen und innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt, gewogen und nach dem Wiegen wieder in die heißen Öfen überführt. Die Massenänderung pro Zeit wurde so bestimmt. Das Zurücklegen der Proben in den Ofen erfolgte nach einer Stunde, so dass ein 25h-Zyklus-Test resultierte.

Kurzzeitzyklen wurden in einem offenen, beweglichen, horizontalen Rohrofen unter Laborluft durchgeführt, der durch eine Zeitschaltung geregelt werden konnte. Die Proben wurden für eine halbe bzw. eine Stunde auf 720°C, 800°C und 900°C geheizt und 0.5 h abgekühlt, wobei der Ofen von den Proben wegbewegt wurde. Nach ca. 15 min waren die Proben somit auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach jeweils 100 Zyklen wurden die Massenänderungen der Proben mit der o.a. Waage gemessen.

Jede Probe wurde nach einem Versuch mit der Stereolupe M3Z (Firma Wild), an die folgende Kameras DFC 320 (Firma Leica) und DXC-930P (Firma Sony) angebracht waren, fotografiert. Anschließend erfolgte Besputtern (Sputteranlage Hummer II der Firma Technics) mit Gold, elektrochemische Vernickelung in einer 20% Ni-Sulfamatlösung (RT, 100 mA, 6h) und Einbetten in einem leitfähigen Epoxydharz (Technotherm 3000 der Firma Kulzer) mit einer Presse (Simplimet 1 der Firma Buehler) bei 180°C. Die so präparierten Proben wurden bis zu einer Körnung von 0.25 μm geschliffen (SiC-Papier der Firma Struers) und poliert (Diamantsuspension der Firma Struers). Die Schleifmaschine Rotopol 2 der Firma Struers mit dem Aufsatz Pedemat ebenfalls von der Firma Struers kamen hierbei zum Einsatz.

Weitere Untersuchungen dieser so gewonnenen metallographischen Querschliffe zur Ermittlung der Oxidschichtdicken bzw. deren Zusammensetzung erfolgten mit einem Auflichtmikroskop (DMRME der Firma Leica), einem Rasterelektronenmikroskop (XL 40 der Firma Philips) mit angeschlossener energiedispersiver Röntgenanalyse (Detektor XL-40 und Analysator DX-4 der Firma EDAX) und einer Elektronenstrahlmikrosonde (SX 50 der Firma Cameca).

Einige Proben wurden nach Oxidation ohne weitere Bearbeitung mittels PIGE (Proton Induced Gamma Emission) untersucht, und die Fluorprofile gemessen. Die PIGE-Messung ist eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode, so dass die Proben anschließend weiter oxidiert werden können bzw. ein metallographischer Querschliff angefertigt werden kann.

4. Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Forschungsstelle 1

4.1.1 Isotherme Auslagerungen

Die thermogravimetrischen Ergebnisse, die im Folgenden präsentiert werden, wurden alle durch isotherme Oxidation in trockener synthetischer Luft bei 900°C erhalten.

In der folgenden Abbildung sind die Oxidationskinetiken einiger untersuchter Legierungen dargestellt. Die Legierungen zeigen eine Abhängigkeit des Oxidationswiderstandes vom Al-Gehalt und den Legierungszusätzen auf (Abb. 6). Die in ihrer chemischen Zusammensetzung optimierten Legierungen zeigen eine relativ geringe Massenzunahme. Aber auch diese Legierungen sind wie alle unbehandelten TiAl-Legierungen [31] von einer Mischoxidschicht bedeckt, welche dementsprechend dünner als die der γ -MET 220-Probe sind (Abb.7, 8).

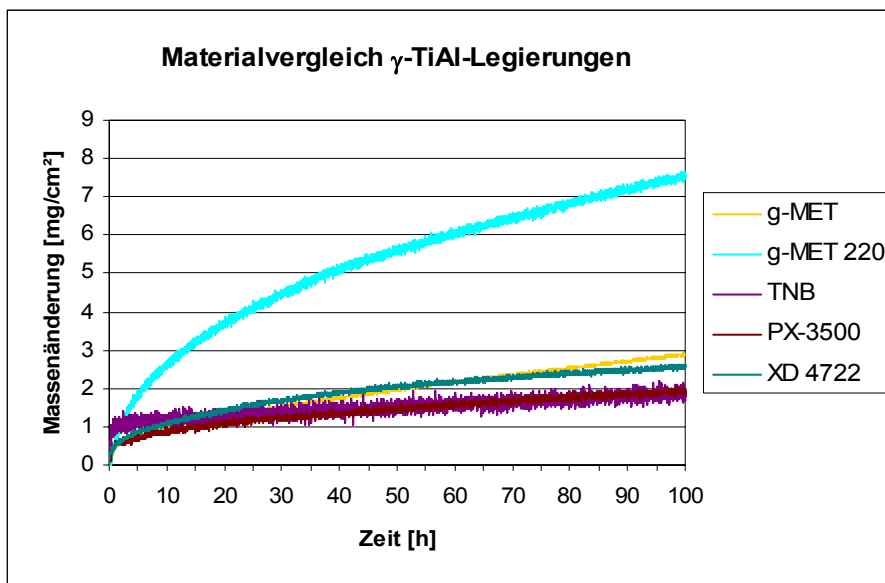
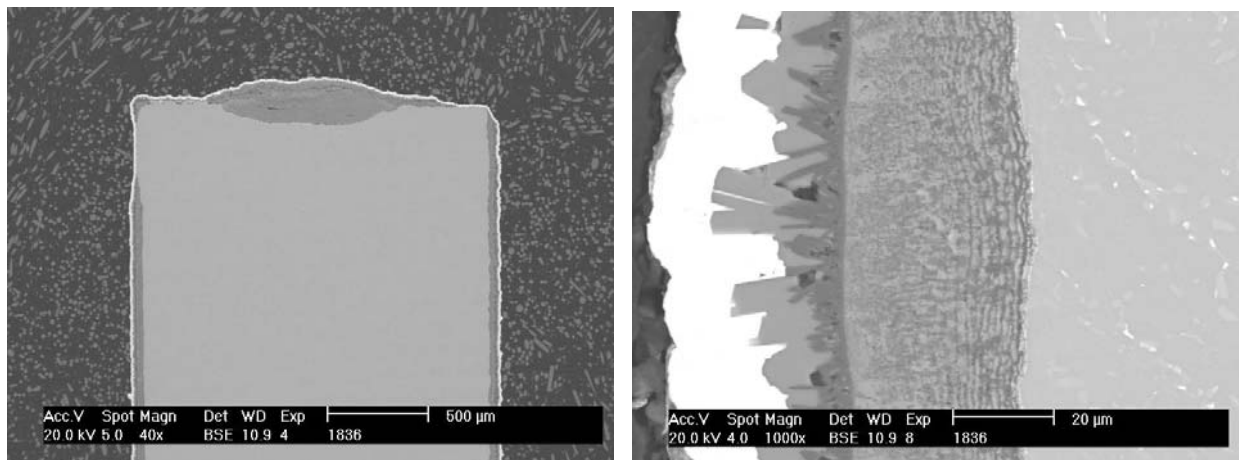


Abbildung 6: TGA-Ergebnisse einiger ausgewählter unbehalteter Legierungen (900°C/synthetische Luft)



Abbildungen 7 + 8: REM-Aufnahmen des Querschliffes einer unbehalteten γ -MET 220-Probe (links Übersicht, rechts Vergrößerung der Oxidschicht) (900°C/100h/synthetische Luft)

Durch die Behandlung mit Fluor lassen sich alle Legierungen verbessern. In den Abb. 9 und 10 sind exemplarisch die TGA-Kurven von PX-3500 und XD4722 mit und ohne Fluor gezeigt.

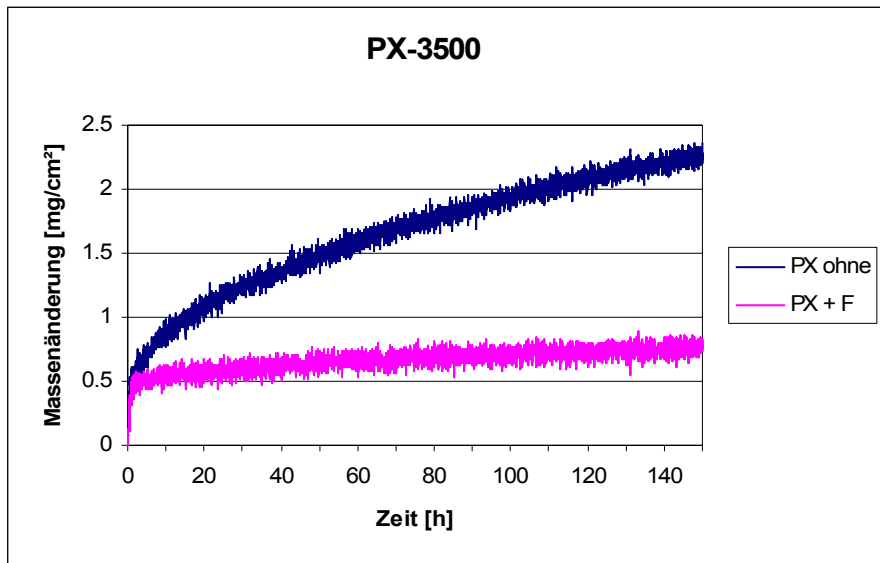


Abbildung 9: TGA-Ergebnisse von PX-3500 ohne F und mit F-BLI²; 25 keV, $2 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$ (900°C/synthetische Luft)

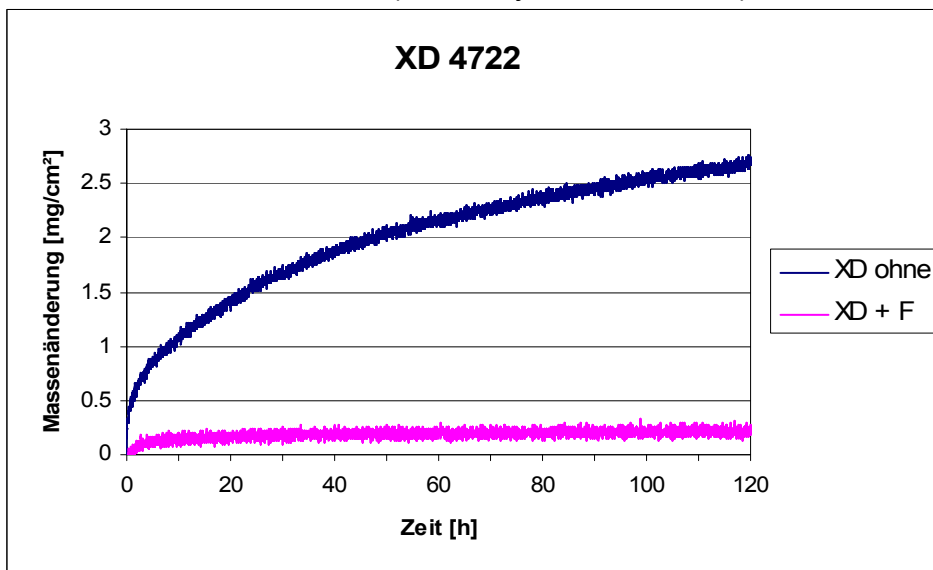


Abbildung 10: TGA-Ergebnisse von XD4722 ohne F und mit F-BLI²; 25 keV, $2 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$ (900°C/synthetische Luft)

Diese Ergebnisse sind stellvertretend für alle untersuchten TiAl-Legierungen. Nach Fluorimplantation ergibt sich eine um mehrere Zehnerpotenzen verringerte Oxidationskinetik. Die Oxidationskonstanten sind von Mischoxidkinetik auf Aluminiumoxidkinetik übergegangen.

Zur Überprüfung der Stabilität des Fluoreffektes bei erhöhter Implantationstemperatur wurden einige Proben während der BLI² beheizt. Eine BLI² wird normalerweise bei RT oder leicht erhöhter Temperatur durchgeführt. Bei der PI³ dagegen werden die Proben durch die angelegte Frequenz deutlich erwärmt. Im Projekt 104 ZBG konnte nachgewiesen werden, dass bis 600°C keine Beeinträchtigung des Fluoreffektes auftritt. Erst bei 800°C ist eine beschleunigte Kinetik zu beobachten. Nun wurden Versuche bei 650°C, 700°C und 750°C durchgeführt. Die TGA-Ergebnisse sind praktisch identisch. Erst ab 800°C lässt die Fluorwirkung nach (Abb.11). Der PI³-Prozess muss daher so eingestellt werden, dass die Proben nicht über 750°C erhitzt werden. Die anderen Parameter mussten erst noch gefunden werden.

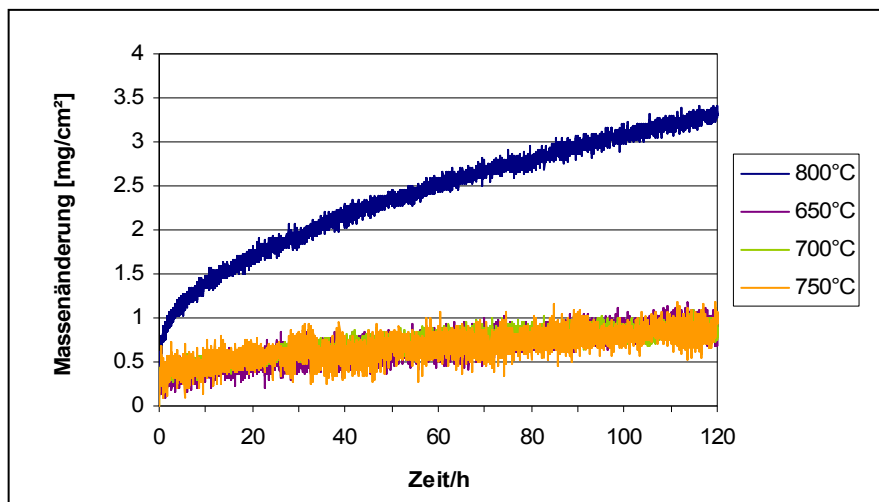


Abbildung 11: TGA-Ergebnisse von γ -MET mit F-BLI² bei unterschiedlichen Temperaturen (900°C/synthetische Luft)

Die an der Forschungsstelle II neu aufgebaute PI³-Anlage musste zuerst kalibriert werden. Daher wurde zu Beginn die Dosis pro Puls (DPP) bestimmt. Anschließend wurden Proben der Standardlegierung γ -MET mit unterschiedlichen Parametern implantiert. Die Oxidationsergebnisse dieser Proben sind in den nächsten Abbildungen zu sehen. Als Fluorquelle wurde Difluormethan (CH₂F₂) verwendet, welches auch als Kältemittel eingesetzt wird und deutlich weniger gefährlich als reines Fluorgas ist. Über die Verwendung von CH₂F₂ als Fluorquelle für die PI³ von TiAl ist in der Literatur nichts beschrieben. Dies unterstreicht den innovativen Charakter des Projektes. In Abbildung 12 sind zum Vergleich die TGA-Kurven von unbehandeltem γ -MET und von drei ersten F-PI³ implantierten Proben zu sehen. Die Kinetiken der implantierten Proben verlaufen zu Beginn der Oxidation fast gleich und langsamer als die der unbehandelten Probe. Nach 100 Stunden weisen die Proben a und b allerdings fast die gleiche Massenzunahme wie die unbehandelte Probe auf. Die Probe c dagegen zeigt am Ende sogar ein schlechteres Oxidationsverhalten als die reine Legierung.

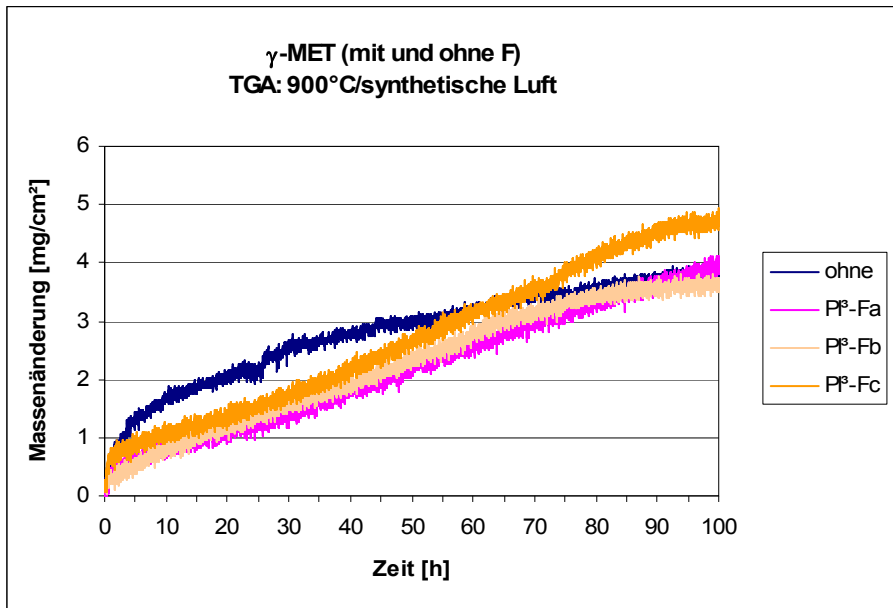


Abbildung 12: TGA-Ergebnisse von γ -MET ohne F und mit F-PI³ (900°C/synthetische Luft)

- a: 10 μ s/300 W/30 kV/200 Hz/1000000 Pulse/2 \times 6min
- b: 10 μ s/300 W/30 kV/300 Hz/500000 Pulse/2 \times 27.7min
- c: 10 μ s/300 W/30 kV/500 Hz/500000 Pulse/2 \times 16.5min

Im weiteren Verlauf wurden bessere Ergebnisse als die für die unbehandelte Legierung erreicht, wobei die Güte des Effektes noch nicht an die optimale F-BLI² herangereichte (Abb. 13). Die Kurvenverläufe lagen unterhalb der unbehandelten Probe, aber die Massenzunahmen nach 100 Stunden betragen immer mehr als 1 mg/cm² und weniger als 3 mg/cm².

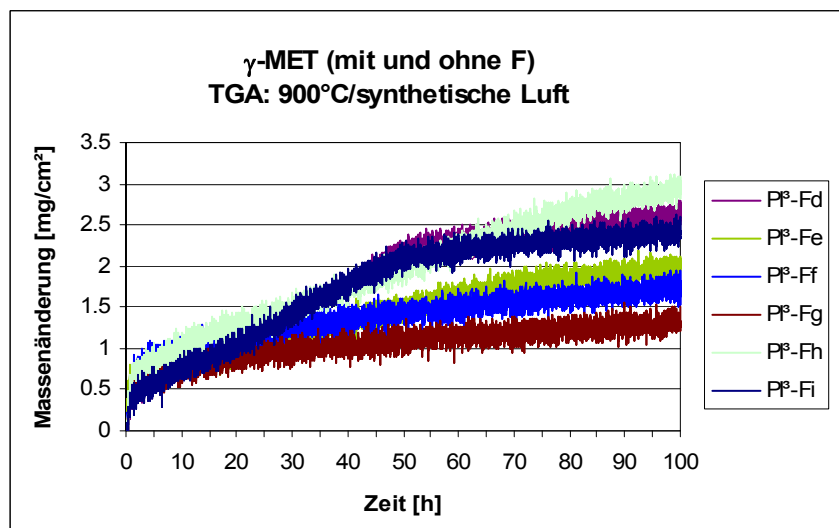


Abbildung 13: TGA-Ergebnisse von γ -MET mit F-PI³ (900°C/synthetische Luft)

- d: 10 μ s/300 W/30 kV/300 Hz/1000000 Pulse/2 \times 56min
- e: 10 μ s/300 W/30 kV/400 Hz/1000000 Pulse/2 \times 42min
- f: 5 μ s/300 W/25 kV/250 Hz/1000000 Pulse/2 \times 67min
- g: 5 μ s/300 W/25 kV/250 Hz/3000000 Pulse/2 \times 200min
- h: 10 μ s/300 W/30 kV/500 Hz/500000 Pulse/2 \times 16.5min
- i: 10 μ s/300 W/30 kV/200 Hz/1000000 Pulse/2 \times 56min

Durch gezielte Kombination der Parameter konnte auch mit Hilfe der F-PI³ eine optimale Schutzwirkung analog der F-BLI² erzielt werden. In Abbildung 14 sind die TGA-Kurven von unbehandeltem γ -MET bzw. durch BLI² und PI³ mit F implantierten γ -MET-Proben gezeigt.

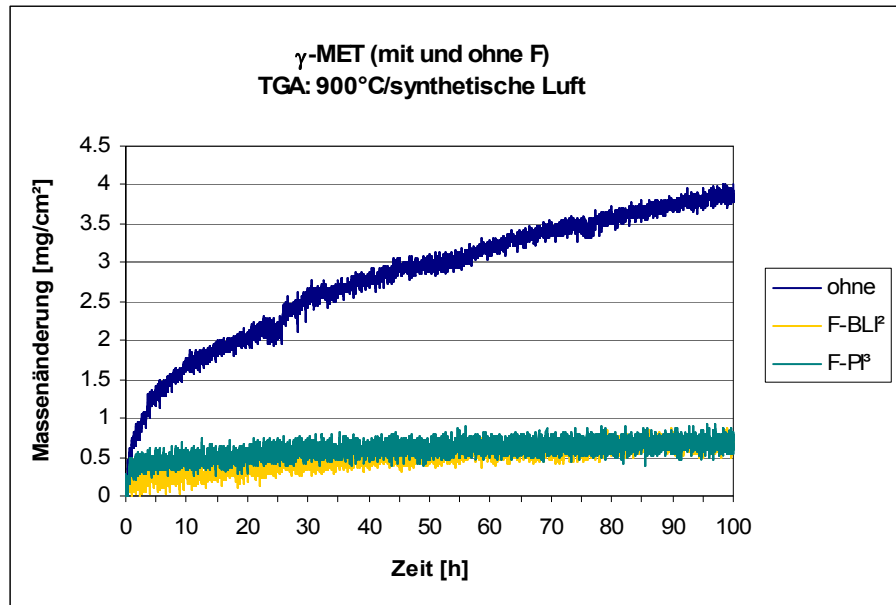


Abbildung 14: TGA-Ergebnisse von γ -MET (900°C/synthetische Luft)

F-BLI²: 25 keV, 2×10^{17} F/cm²

F-PI³: 10 μs /300 W/30 kV/500 Hz/1000000 Pulse/2 \times 33min

Zwei Legierungen der Klasse TNB wurden ebenfalls mit F aus einem CH₂F₂-Plasma implantiert. Zum einen wurde die Legierung mit der Bezeichnung TNB und zum anderen die Legierung mit der Bezeichnung TNB V3 implantiert. Die Geometrie der TNB-Proben war analog der der γ -MET-Proben, während die TNB V3-Proben scheibenförmig waren. Die Massenzunahmen der unbehandelten TNB-Legierungen liegen unter denen der γ -Legierungen mit geringeren Nb-Anteilen, aber auch hier ist eine Verbesserung durch Fluor zu erreichen. Die F-PI³ führte bei der als TNB bezeichneten Legierung zu einer geringeren Massenzunahme als bei F-BLI² und somit zu einem besseren Ergebnis (Abb.15). Bei der Legierung TNB V3 liegen die TGA-Ergebnisse für BLI² und PI³ fast aufeinander (Abb.16). Der Kanteneffekt bei diesen Proben war bei der BLI² nicht so ausgeprägt, so dass hier die Oxidationskinetiken nach BLI² und PI³ praktisch identisch sind.

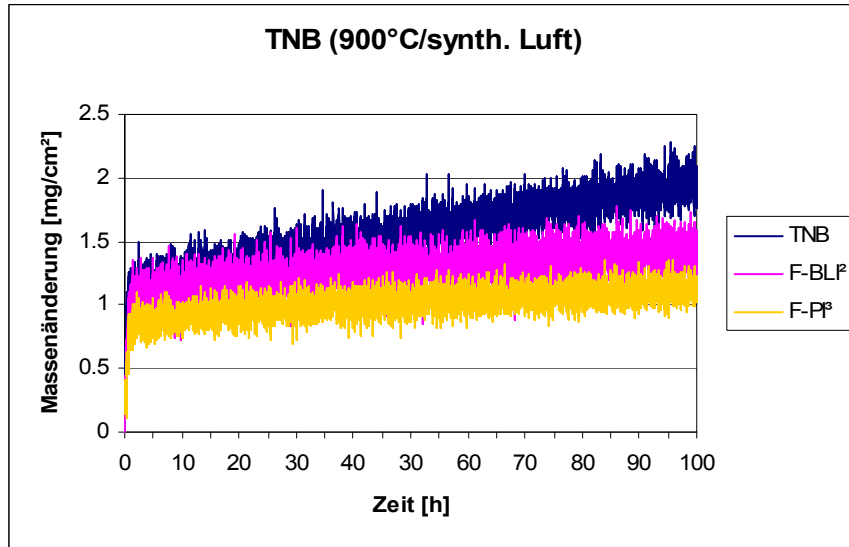


Abbildung 15: TGA-Ergebnisse der Legierung TNB (900°C/synthetische Luft)
 F-BLI²: 25 keV, 2×10^{17} F/cm²
 F-PI³: 10 μ s/500 W/30 kV/500 Hz/1000000 Pulse/2 \times 33min

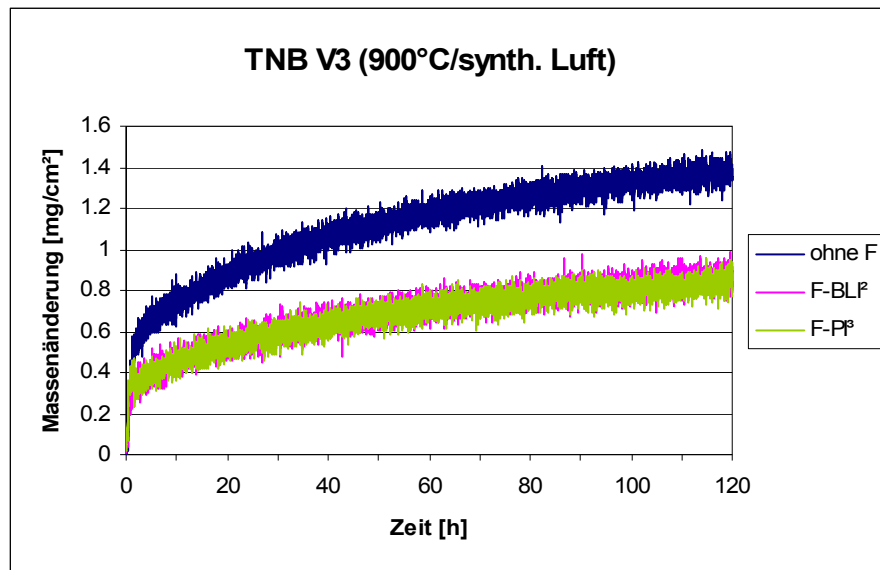
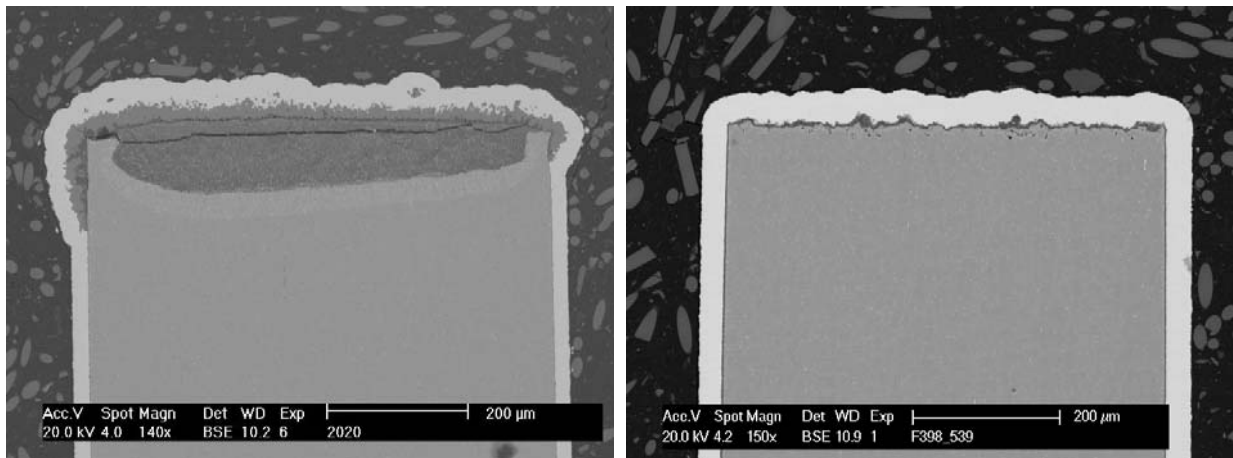
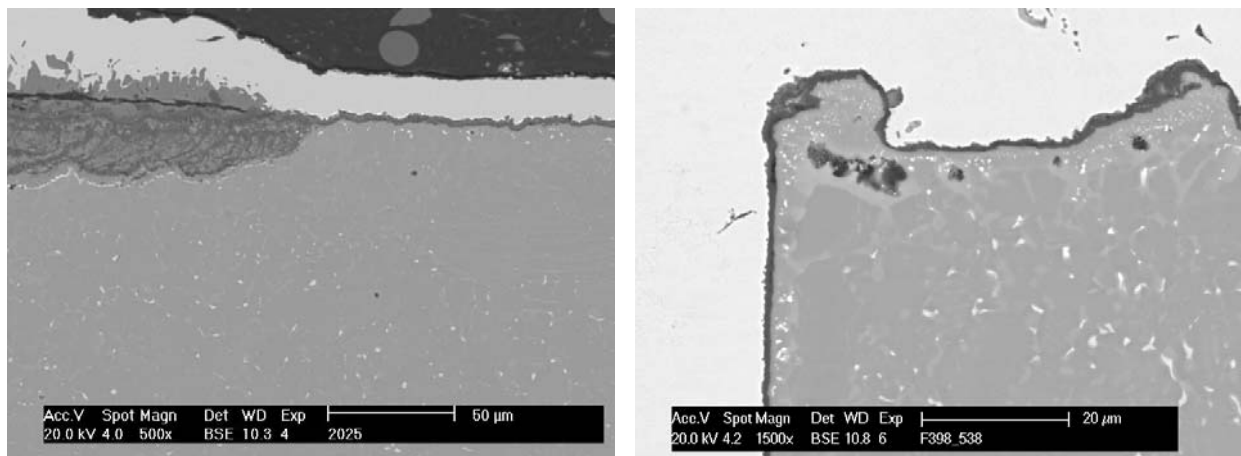


Abbildung 16: TGA-Ergebnisse der Legierung TNB V3 (900°C/synthetische Luft)
 F-BLI²: 25 keV, 2×10^{17} F/cm²
 F-PI³: 10 μ s/400 W/30 kV/750 Hz/750000 Pulse/2 \times 16.5min

Die Vorteile der PI³ liegen u.a. in der Möglichkeit komplexe Geometrien schnell zu implantieren. Bei der BLI²-Technik werden nur die Flächen von ebenen Proben implantiert. Die PI³ dagegen erlaubt auch die Implantation der Ecken und Kanten. In den Abbildungen 17 und 18 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Querschliffe zu sehen. Die BLI² implantierte Probe weist nur auf den Flächen eine dünne Al₂O₃-Schicht auf, während die Schmalseite von einer dicken Mischoxidschicht bedeckt ist (Abb.17). Die PI³ implantierte Probe ist allseitig von einer dünnen Al₂O₃-Schicht geschützt (Abb.18). Die wellige Struktur der Schmalseite liegt daran, dass nur die Flächen poliert wurden. Dieses Bild zeigt somit auch die Wirksamkeit des Fluoreffektes bei unterschiedlich vorbehandelten Flächen. Vergrößerte REM-Aufnahmen zeigen den Übergang von dicker zu dünner Oxidschicht bei der BLI²-Probe (Abb.19) bzw. die Kante der PI³-Probe (Abb.20).



Abbildungen 17 + 18: REM-Aufnahmen zweier γ -MET Proben nach 120h Oxidation bei 900°C in synthetischer Luft (rechts: F-BLI²; 25 keV, 2×10^{17} F/cm²; links: F-PI³; 10 μ s, 30 kV, 300 W, 500 Hz, 1×10^6 Pulse)



Abbildungen 19 + 20: REM-Aufnahmen zweier γ -MET Proben nach 120h Oxidation bei 900°C in synthetischer Luft (rechts: F-BLI²; 25 keV, 2×10^{17} F/cm²; links: F-PI³; 10 μ s, 30 kV, 300 W, 500 Hz, 1×10^6 Pulse)

Für die PI^3 von Fluor kann auch Siliziumtetrafluoridgas ($SiF_{4(g)}$) verwendet werden. Für dieses Gas gibt es sehr viele Erfahrungen aus der Halbleiterindustrie, wo es u.a. zur Bearbeitung von Siliziumscheiben verwendet wird [31]. Die BLI^2 von SiF^+ -Ionen bzw. die Koimplantation von Si^+ - und F^+ -Ionen wurde daher durchgeführt, um einen möglichen Einfluss des Siliziums auf den Fluoreffekt zu untersuchen. Negative Auswirkungen würden einen Einsatz von $SiF_{4(g)}$ bei der PI^3 ausschließen. Die BLI^2 von SiF^+ -Ionen, welche durch Ionisierung von SiF_4 gebildet wurden, in die Legierung TNB ergab sogar ein besseres Ergebnis als eine reine F- BLI^2 (Abb.21). Die Implantation von SiF^+ -Ionen bewirkte eine geringere Massenzunahme in der Anfangsphase und einem fast zur X-Achse parallelen Verlauf der Oxidation, während die reine Fluorimplantation (25 keV, 2×10^{17} F/cm²) eine stärkere Massenzunahme bewirkte, die aber immer noch deutlich besser als die der unbehandelten Probe war.

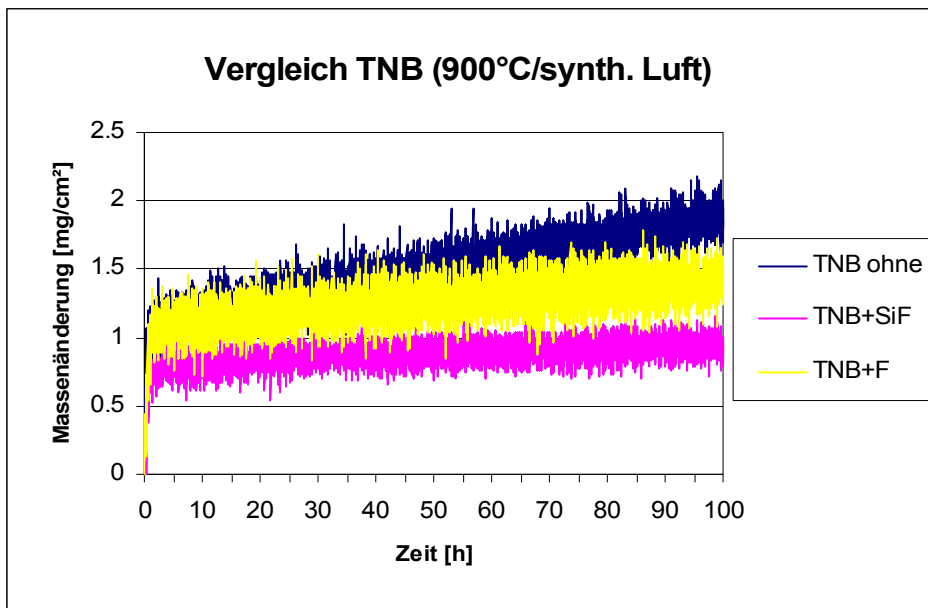


Abbildung 21: TGA-Ergebnisse der Legierung TNB (900°C/synthetische Luft)
F- BLI^2 : 25 keV, 2×10^{17} F/cm²; SiF- BLI^2 : 150 keV, 1×10^{17} Ionen/cm²

Auch die gemeinsame Implantation von F + B und F + C war besser als die reine F- BLI^2 . Die Massenzunahme der koimplantierten Proben ist immer geringer als die nach reiner F- BLI^2 , welche wiederum geringer als die der unbehandelten Probe ist (Abb.22). Somit können auch BF_3 und CH_2F_2 für die PI^3 eingesetzt werden, da sowohl Bor als auch Kohlenstoff den Fluoreffekt nicht stören. Diese Gase sind wesentlich einfacher zu handhaben als das elementare Fluorgas, das sehr aggressiv und giftig ist und daher besondere Sicherheitsauflagen bedingt. Ein industrieller Einsatz der PI^3 wird durch diese Ergebnisse deutlich vereinfacht.

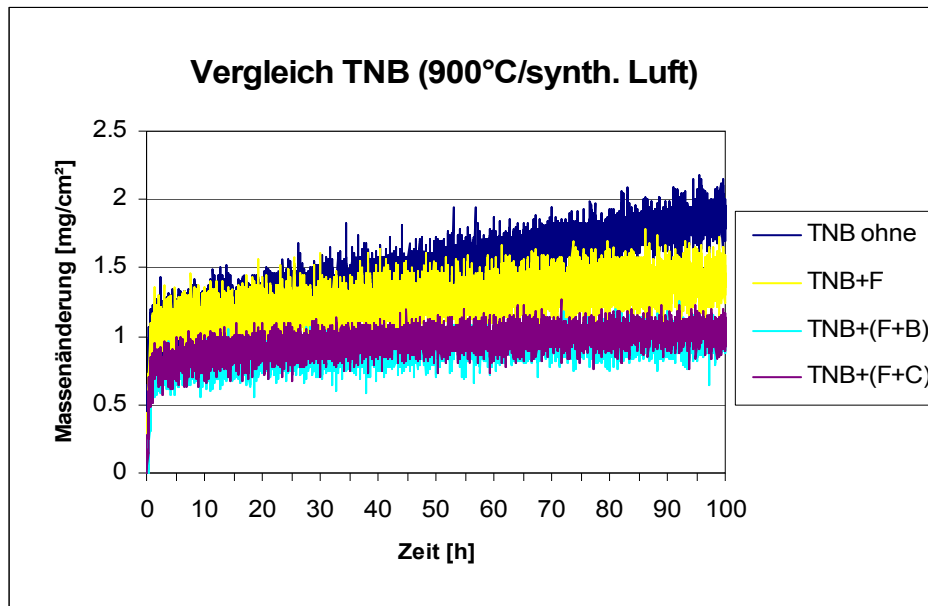


Abbildung 22: TGA-Ergebnisse der Legierung TNB (900°C/synthetische Luft)
F-BLI²: 25 keV, 2×10^{17} F/cm²; F + B: 60/35 keV 2×10^{17} Ionen/cm²
F + C: 60/45 keV 2×10^{17} Ionen/cm² (60 keV für F und 45 keV für C)

4.1.2 Thermozyklische Oxidationen

Eine unter optimalen Bedingungen BLI² mit Fluor implantierte Probe wurde für ein Jahr thermozyklisch ausgelagert. Die Probe wurde jeweils für 24 Stunden auf 900°C gehalten, innerhalb einer Stunde auf RT abgekühlt und gewogen, so dass sich ein 25h-Zyklus-Test ergab. Nach 50 Tagen wurde der Versuch mit der unbehandelten Probe abgebrochen, da nach starker Massenzunahme Teile der Oxidschicht beim Abkühlen abplatzten (Abb.23). Dies ist an den Massenverlusten gegen Versuchsende zu erkennen. Diese Probe war völlig mit gelbem Mischoxid bedeckt (Abb.24). Eine mit 50 keV implantierte Probe wurde ebenfalls nach 50 Tagen aus dem Versuch genommen. Die implantierte Fläche war mit grauem Al₂O₃ bedeckt, doch an den Ecken und Kanten hatte sich Mischoxid gebildet (Abb.25). Bis dahin hatten sich praktische keine Unterschiede im Massenänderungsverhalten der beiden F-implantierten Proben gezeigt. Nach ca. 55 Tagen war bei der getesteten Probe ein Massenverlust zu verzeichnen, welcher auf Abplatzungen am nicht implantierten Rand zurückzuführen war. Diese Abplatzungen führten nach einjähriger Oxidation schließlich zu einer finalen Masse, die geringer als vor Versuchsbeginn war und somit zu einem Massenverlust (Abb. 26, 27). Messungen des Fluorprofils auf den Flächen ergaben nach 100 Tagen noch ein Maximum von ca. 3.0 at.% F an der Grenze Metall/Oxid (Abb.28). Dieses Maximum hatte sich nach Versuchsende auf ca. 1 at.% verringert, was aber immer noch ausreichend für einen positiven Effekt ist [32] (Abb.29). Das Maximum hatte sich auch durch die gewachsene Oxidschicht etwas in die Tiefe verschoben.

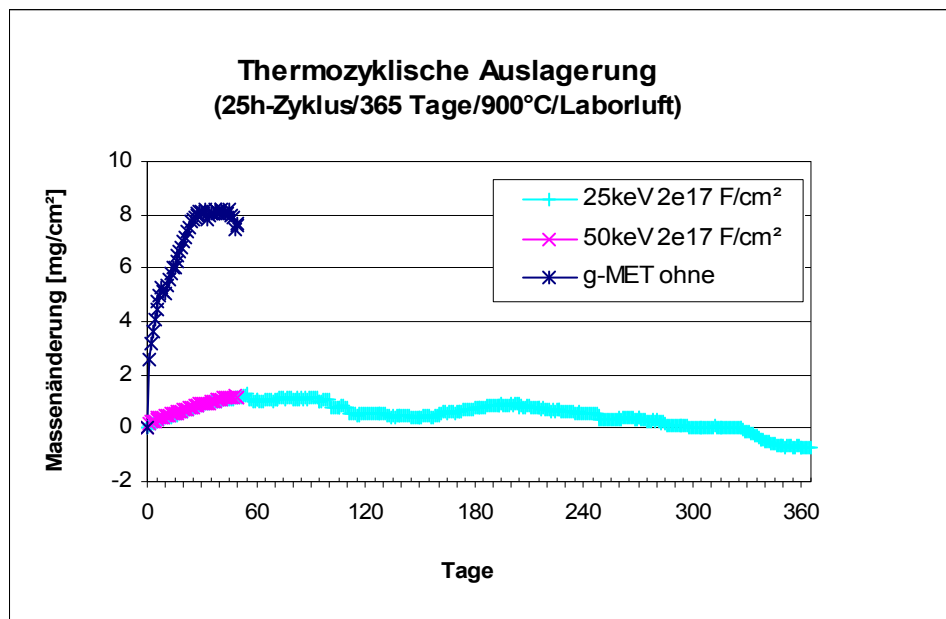
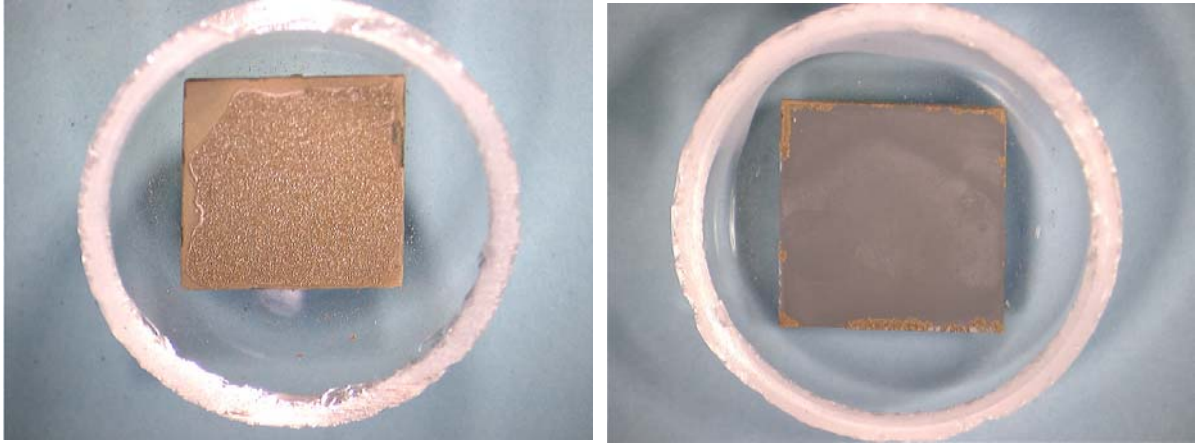
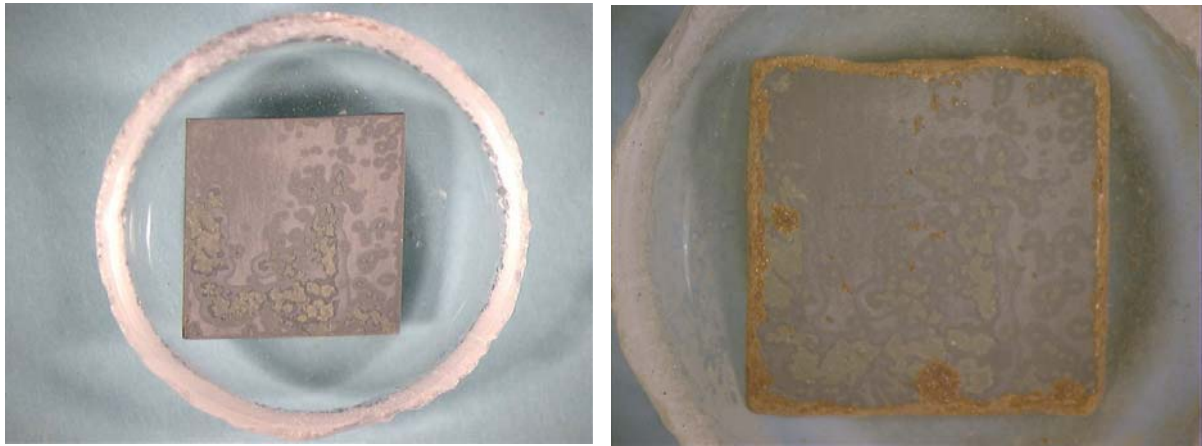


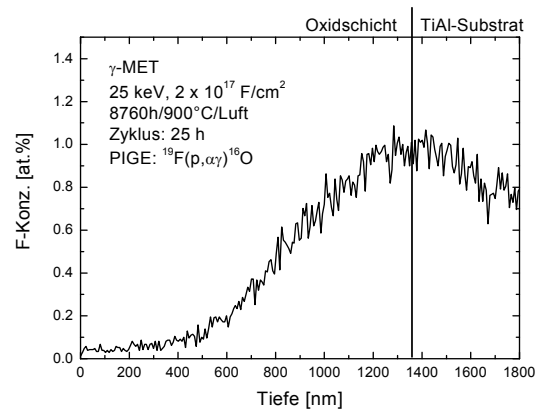
Abbildung 23: Massenänderungsverhalten von γ -MET unter thermozyklischer Beanspruchung (900°C/25h-Zyklus-Test)



Abbildungen 24 + 25: Stereolupenaufnahmen der Proben nach 50 Tagen
(links ohne F, rechts F-BLI² mit 50 keV)



Abbildungen 26 + 27: Stereolupenaufnahmen der Probe (F-BLI² mit 25 keV)
nach 5 Tagen (links) und 365 Tagen (rechts)



Abbildungen 29 + 29: Fluorprofile nach 100 Tagen (links) und 365 Tagen (rechts)

Die Oxidation hängt von der Temperatur ab. Die Oxidationsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Daher ergeben sich Unterschiede im Massenänderungsverhalten bei 720°C, 800°C und 900°C (Abb.30), aber auch bei 720°C wird die Probe oxidiert. Der Fluoreffekt wirkt auch bei 800°C und 720°C, nicht nur bei 900°C. Die Massenzunahmen der mit Fluor implantierten Proben (BLI²; 25 keV, 2×10^{17} F/cm²) sind immer geringer als ohne Behandlung (Abb.23, 31, 32). Der Fluoreffekt ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich wirksam.

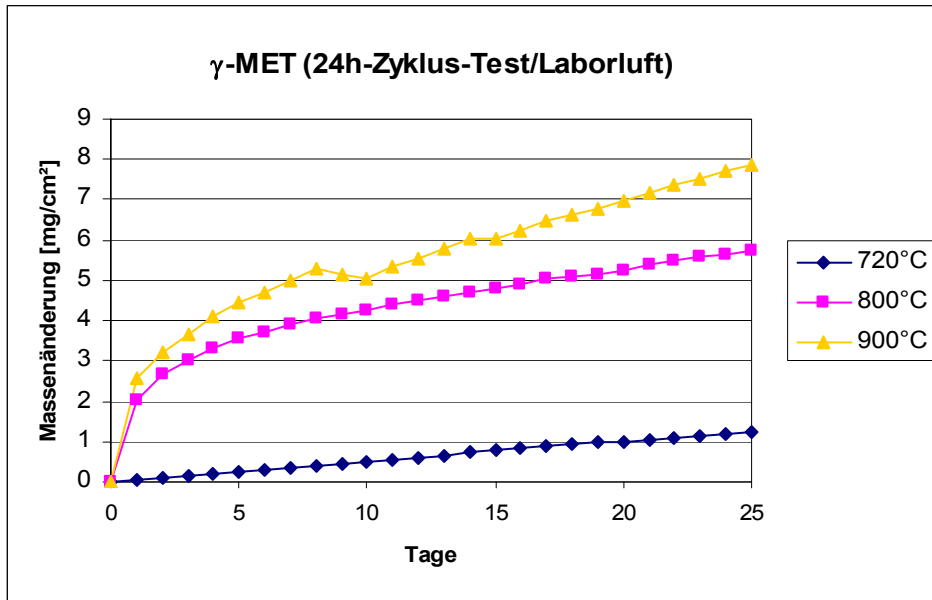


Abbildung 30: Vergleich des Massenänderungsverhaltens von unbehandeltem γ -MET bei 720°C, 800°C und 900°C (25h-Zyklus-Test/Laborluft)

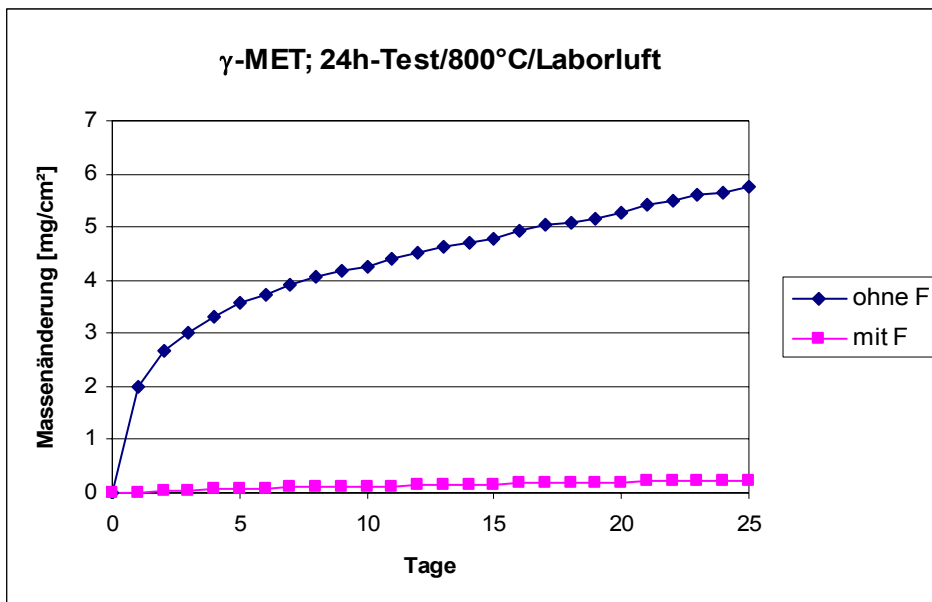


Abbildung 31: Massenänderungsverhalten von γ -MET unter thermozyklischer Beanspruchung (800°C/25h-Zyklus-Test)

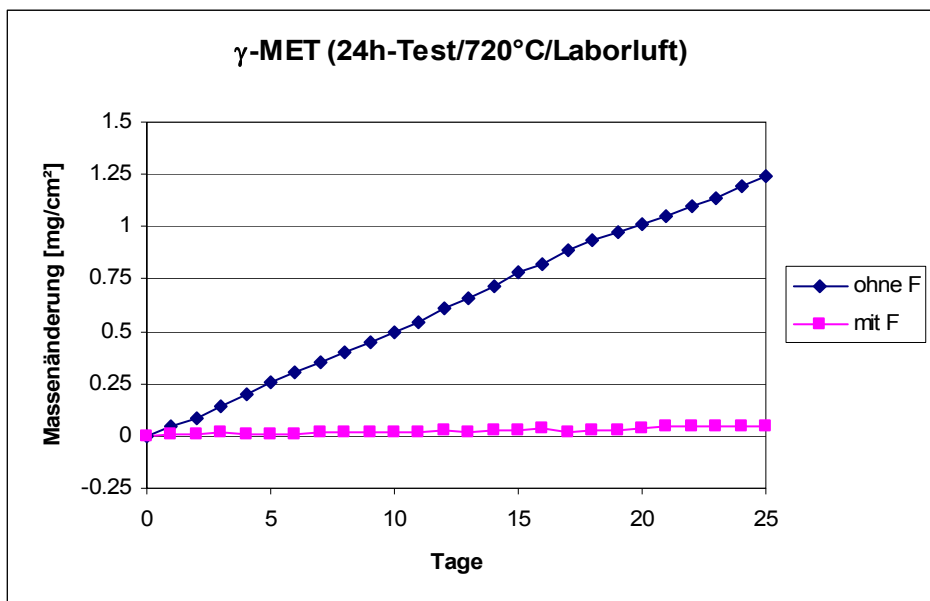


Abbildung 32: Massenänderungsverhalten von γ -MET unter thermozyklischer Beanspruchung (720°C/25h-Zyklus-Test)

Die Wirkung des Fluoreffekts bei kürzeren Zykluszeiten, die einem technischen Einsatz näher kommen, wurde auch untersucht. Proben der Legierung PX-3500 wurden in einem beweglichen Ofen deponiert. Dieser Ofen war so eingestellt, dass die Proben für jeweils 30 min erhitzt bzw. abgekühlt wurden. Ein Zyklus dauerte somit eine Stunde. Das Massenänderungsverhalten dieser Proben bei 800°C ist in Abbildung 33 zu sehen. Die Parameter der BLI^2 waren analog wie oben (25 keV , $2 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$). Bei 720°C sind die Massenänderungen noch geringer. Die Legierung TNB V3 wurde im selben Ofen unter den gleichen Bedingungen wie PX-3500 bei 720°C getestet (Abb.34).

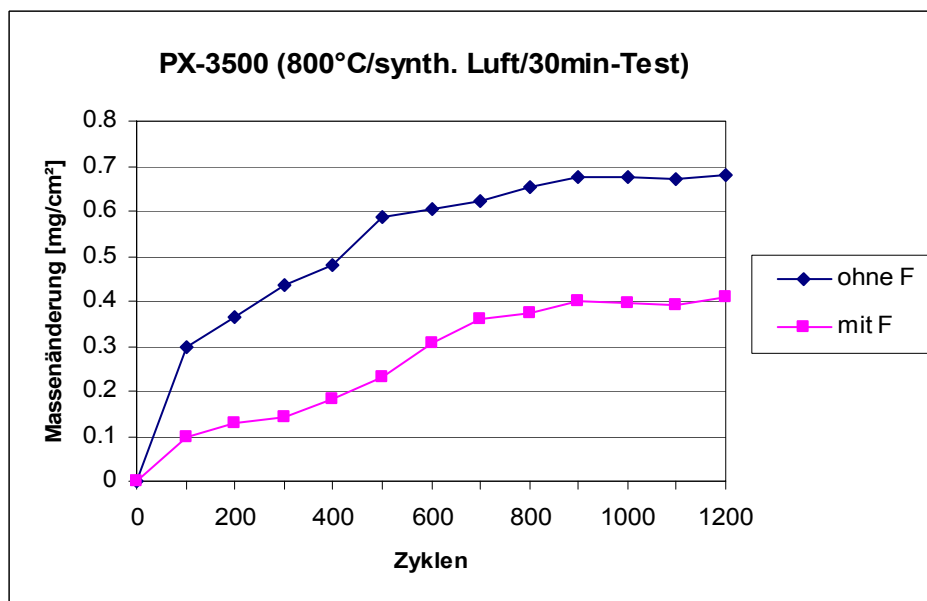


Abbildung 33: Massenänderungsverhalten von PX-3500 unter thermozyklischer Beanspruchung (800°C/1h-Zyklus-Test)

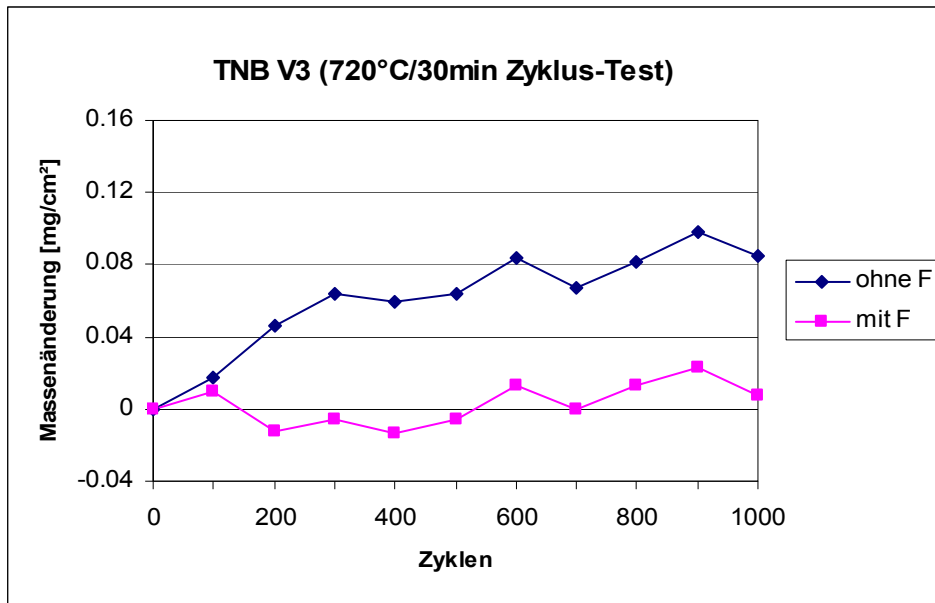
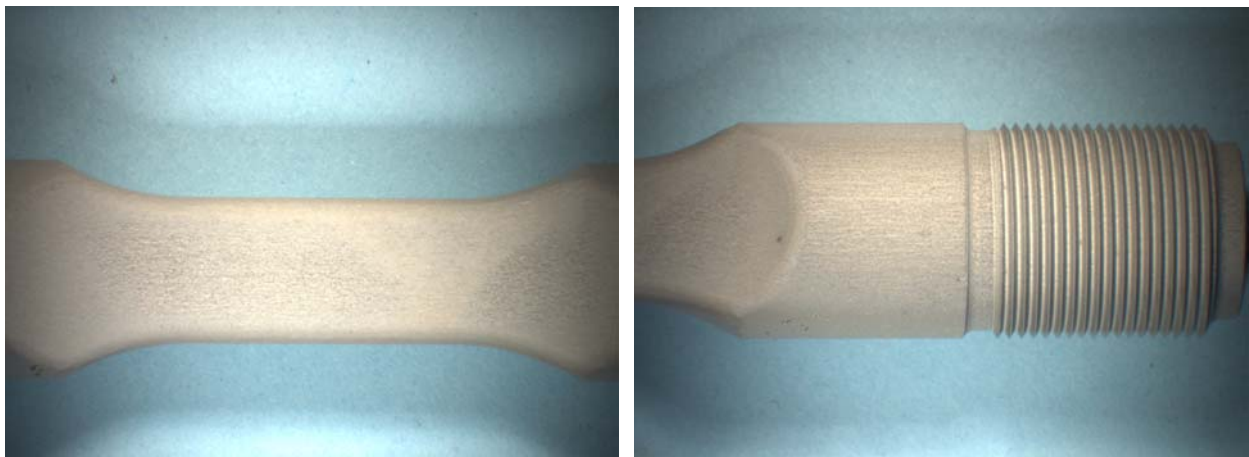


Abbildung 34: Massenänderungsverhalten von TNB V3 unter thermozyklischer Beanspruchung (720°C/1h-Zyklus-Test)

4.1.3 F-PI³ in komplexe Proben

Die PI³-Technik ermöglicht die Implantation von Proben komplexer Geometrie. Aus diesem Grunde wurden runde Zugproben implantiert. Eine Probe wurde bei 1050°C für 100h in Laborluft oxidiert. Diese Probe ist nach Oxidation völlig von einer grauen Oxidschicht (α -Al₂O₃) bedeckt, welche beim Abkühlen und offener Lagerung bei RT nicht abplatzt (Abb.35, 36). Eine nicht implantierte Probe war nach identischen Oxidationsbedingungen von einer gelben/grauen Mischoxidschicht bedeckt, welche sofort nach Entnahme aus dem Ofen abzuplatzen begann. In den Abbildungen 37 und 38 sind daher nur noch Reste der Oxidschicht zu erkennen. Zur Verdeutlichung der Abplatzungen wurde eine Aufnahme der abgeplatzten Oxidstücke gemacht (Abb. 39).



Abbildungen 35 + 36: Stereolupenaufnahmen der F-PI³ implantierten Zugprobe nach 100h bei 1050°C in Laborluft (10 μ s, 30 kV, 300 W, 500 Hz, 1×10^6 Pulse)



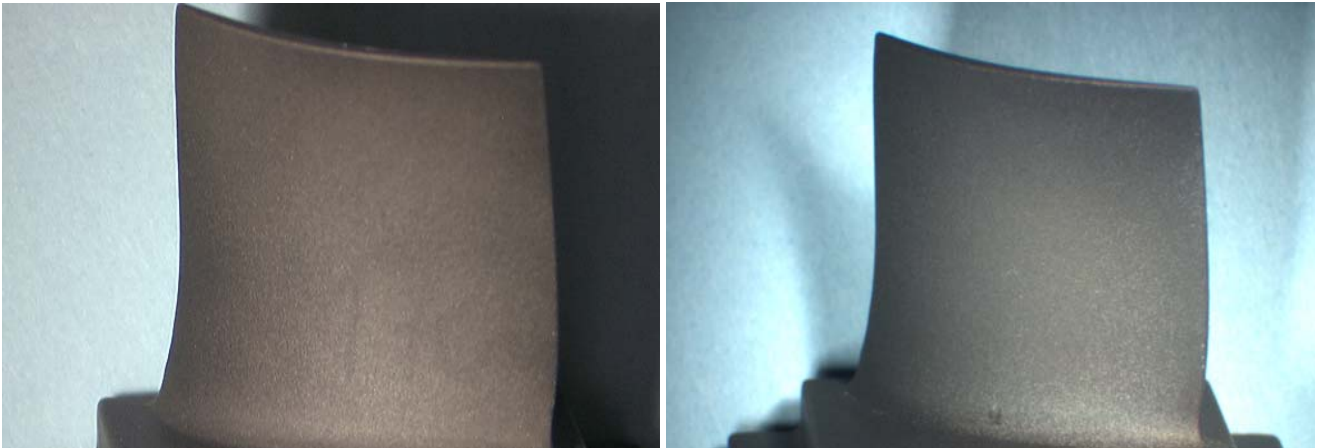
Abbildungen 37 + 38: Stereolupenaufnahmen der nicht implantierten Zugprobe nach 100h bei 1050°C in Laborluft



Abbildung 39: Stereolupenaufnahme der abgeplatzten Stückchen

4.1.4 F-PI³ in Bauteile

Turbinenschaufeln aus TiAl, die im Niederdruckverdichter neuer Flugzeugtriebwerke eingesetzt werden sollen, wurden als Beispiele realer Bauteile getestet. Die Fa. Rolls-Royce Deutschland hat diese freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Das Aussehen der Proben wird durch die PI³ nicht verändert. Die Abbildungen 40 und 41 zeigen eine unbehandelte Schaufel und eine Schaufel nach F-PI³. In Abbildung 42 ist das Massenänderungsverhalten dieser Schaufeln dargestellt. Die Schaufeln wurden dem oben beschriebenen 25h-Zyklus-Test unterworfen. Die Massenzunahme der implantierten Schaufel ist geringer als die der unbehandelten Probe.



Abbildungen 40 + 41: Makroaufnahmen der Turbinenschaufeln vor Oxidation (links ohne Implantation, rechts F-PI³)

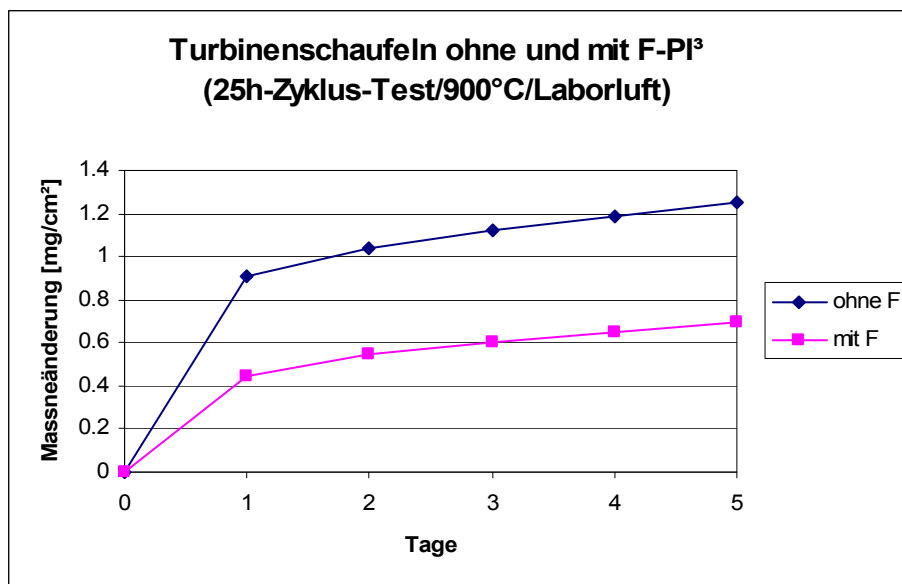
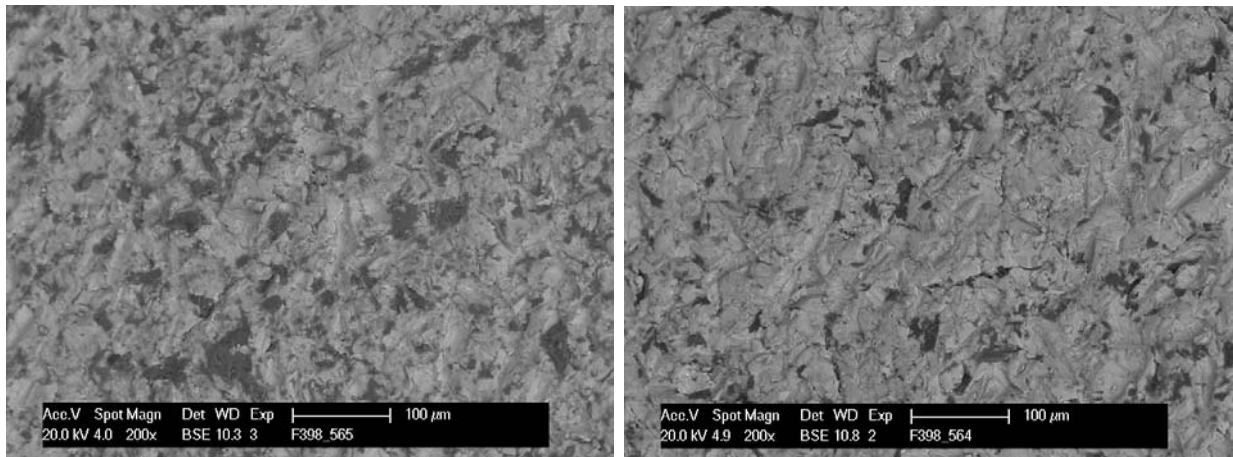
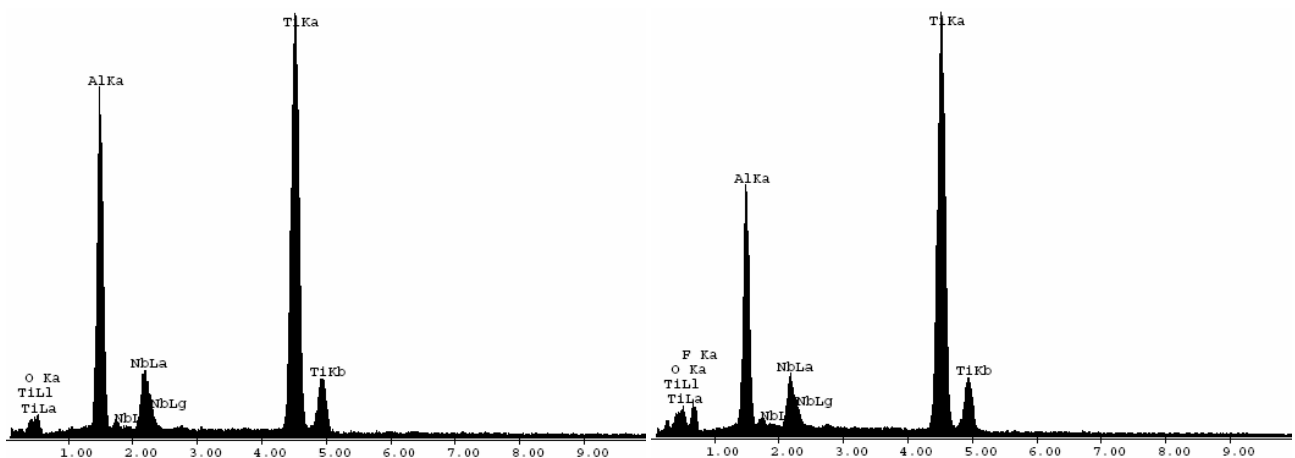


Abbildung 42: Massenänderungsverhalten der TiAl-Turbinenschaufeln unter thermozyklischer Beanspruchung (900°C/25h-Zyklus-Test)

Zur genauen Untersuchung der Oberflächenstruktur und deren Zusammensetzung wurden beide Proben vor Oxidation und nach 5 Tagen im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Vor Oxidation ist das Erscheinungsbild praktisch gleich und in den EDX-Spektren sind nur die Signale des Substrates bzw. nach Implantation ist zusätzlich noch der Peak von Fluor zu erkennen (Abb. 43 – 46).

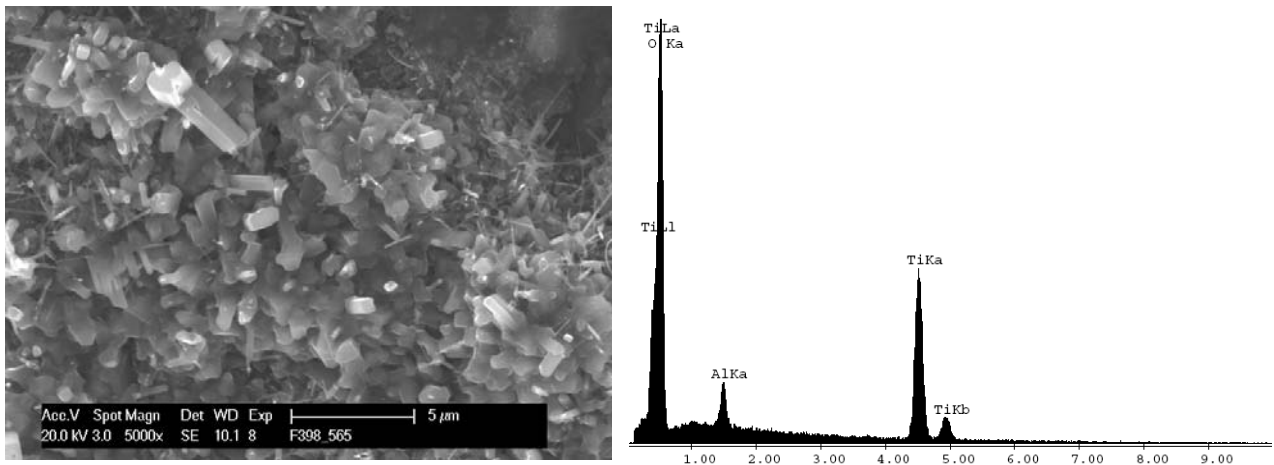


Abbildungen 43 + 44: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Schaufelblätter vor Oxidation (links ohne Implantation, rechts F-PI³)



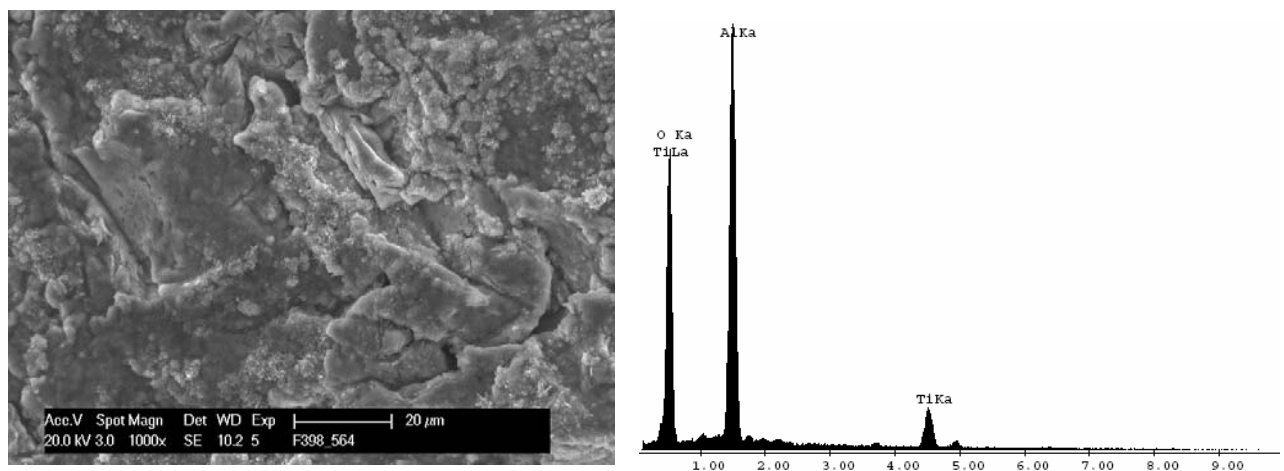
Abbildungen 45 + 46: EDX-Spektren der Oberflächen der Schaufelblätter vor Oxidation (links ohne Implantation, rechts F-PI³)

Nach Oxidation hat sich das Aussehen der Oberflächen deutlich gewandelt und die Unterschiede im Oxidationsverhalten treten zu Tage. Auf der Oberfläche der unbehandelten Probe hat sich eine Mischoxidschicht gebildet, wobei die TiO₂-Kristalle deutlich zu erkennen sind (Abb.47). Das EDX-Spektrum zeigt intensive Signale von Titan und Sauerstoff, während Aluminium nur als Untergrund zu erkennen ist (Abb.48). Das Niob wird nicht detektiert, da die Oxidschicht zu dick ist.



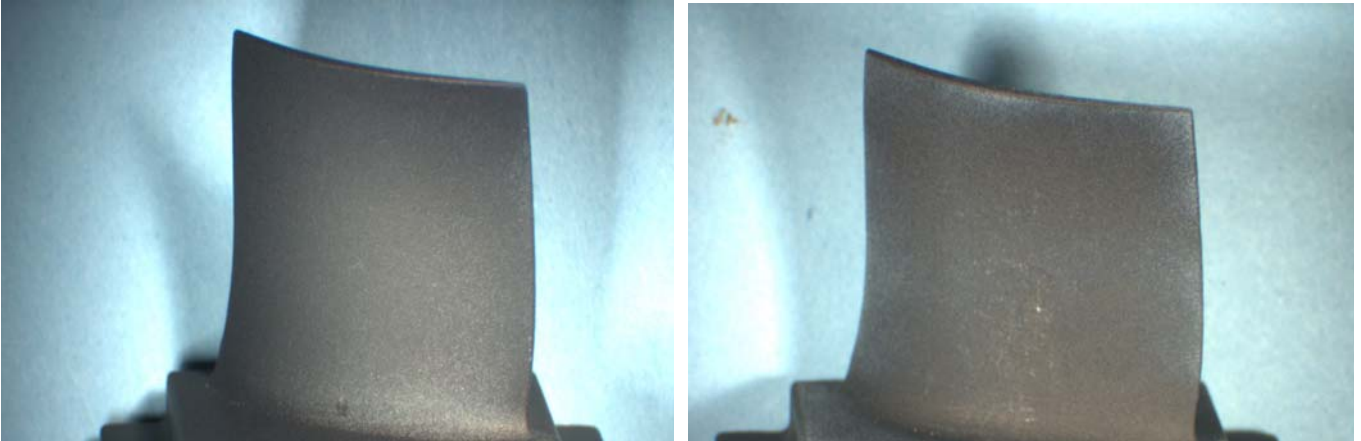
Abbildungen 47 + 48: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Oberfläche der Schaufel ohne Implantation nach 5 Tagen Oxidation (900°C/25h-Zyklus-Test)

Die implantierte Probe ist dagegen von einer Aluminiumoxidschicht bedeckt. In der REM-Aufnahme sind feine Kristalle zu erkennen, die die Oberfläche bedecken (Abb.49). Diese Kristalle wurden durch EDX-Messungen als Al_2O_3 charakterisiert. Im EDX-Spektrum überwiegen daher die Signale von Sauerstoff und Aluminium. Die Al_2O_3 -Schicht ist sehr dünn, so dass noch die Signale der metallischen Substrates (Ti und Nb) erscheinen (Abb.50). Die Implantationsparameter, die zuvor an den Kleinproben die besten Ergebnisse ergaben, waren wie folgt; 10 µs, 30 kV, 300 W, 500 Hz und 1×10^6 Pulse.



Abbildungen 49 + 50: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Oberfläche der F-PI³ implantierten Schaufel nach 5 Tagen Oxidation (900°C/25h-Zyklus-Test)

Eine Unterscheidung der Proben nach Oxidation nur nach ihrer äußeren Erscheinung ist schwierig. Die Proben sehen fast gleich aus (Abb.51, 52). Die Legierung ist in ihrer Zusammensetzung optimiert, so dass der Oxidationswiderstand über dem von z.B. γ -MET liegt. Aber wie oben gezeigt, lassen sich die Unterschiede im Oxidationsverhalten bei genauerer Betrachtung herausarbeiten.



Abbildungen 51 + 52: Makroaufnahmen der Turbinenschaufeln nach 5 Tagen Oxidation bei 900°C (links ohne Implantation, rechts F-PI³)

Auch bei 720°C zeigt eine mit Fluor implantierte Probe eine geringere Massenzunahme als ohne PI³, wobei gesagt werden muss, dass der Oxidationswiderstand der unbehandelten Legierung bei dieser Temperatur recht gut ist. Abbildung 53 zeigt das Massenänderungsverhalten zweier Turbinenschaufeln mit und ohne F-PI³ während eines 25h-Zyklus-Tests bei 720°C, der maximalen Einsatztemperatur im Niederdruckverdichter, in Laborluft.

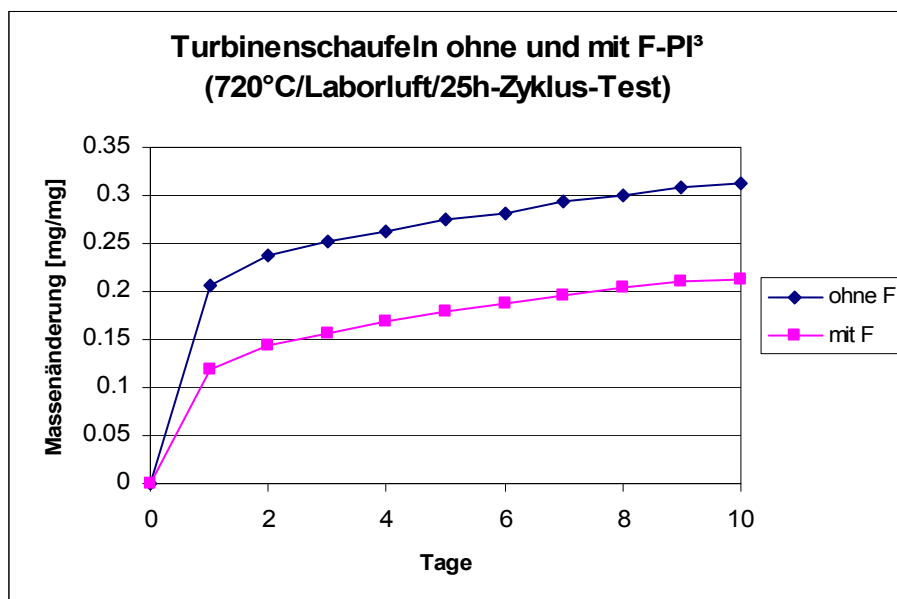
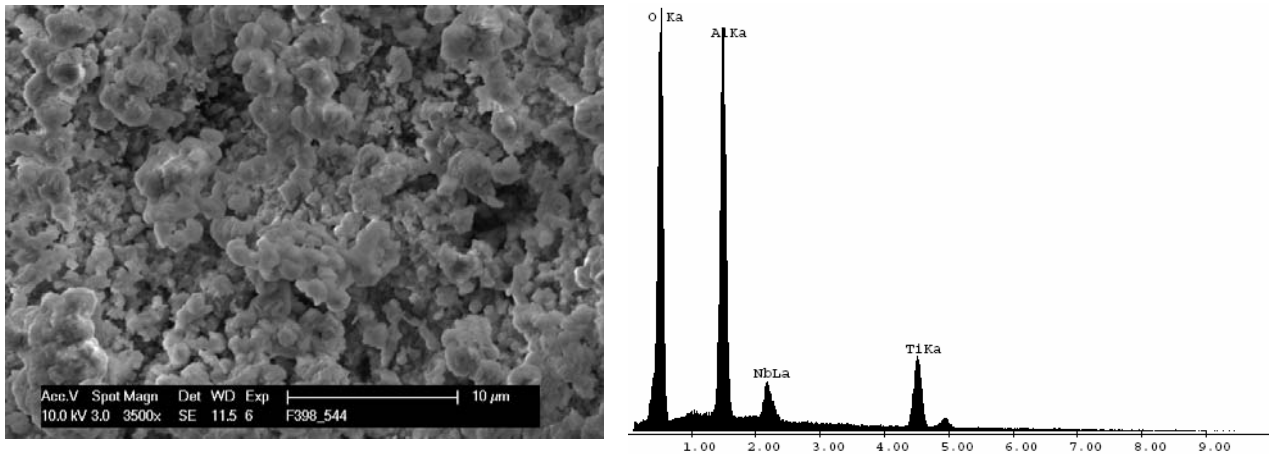


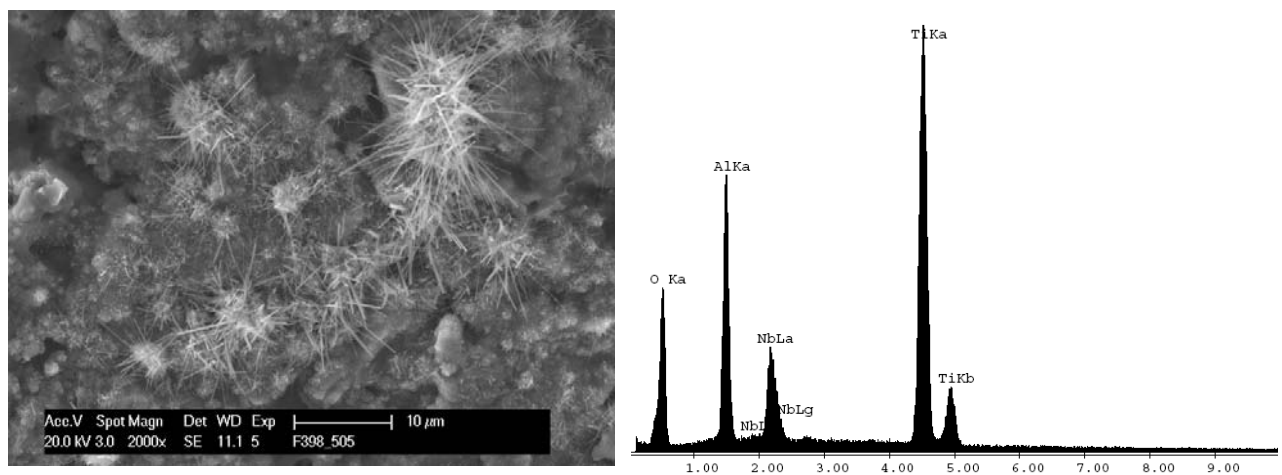
Abbildung 53: Massenänderungsverhalten der TiAl-Turbinenschaufeln unter thermozyklischer Beanspruchung (720°C/25h-Zyklus-Test)

Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop ergaben auch hier die Bildung einer Al₂O₃-Schicht auf der Oberfläche der PI³ implantierten Schaufel (Abb.54, 55). Die Signale von Ti und Nb kommen aus dem metallischen Untergrund, da dieser auch mit gemessen wird, weil die Oxidschicht dünn ist.



Abbildungen 54 + 55: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Oberfläche der F-PI³ implantierten Schaufel nach 10 Tagen Oxidation (720°C/25h-Zyklus-Test)

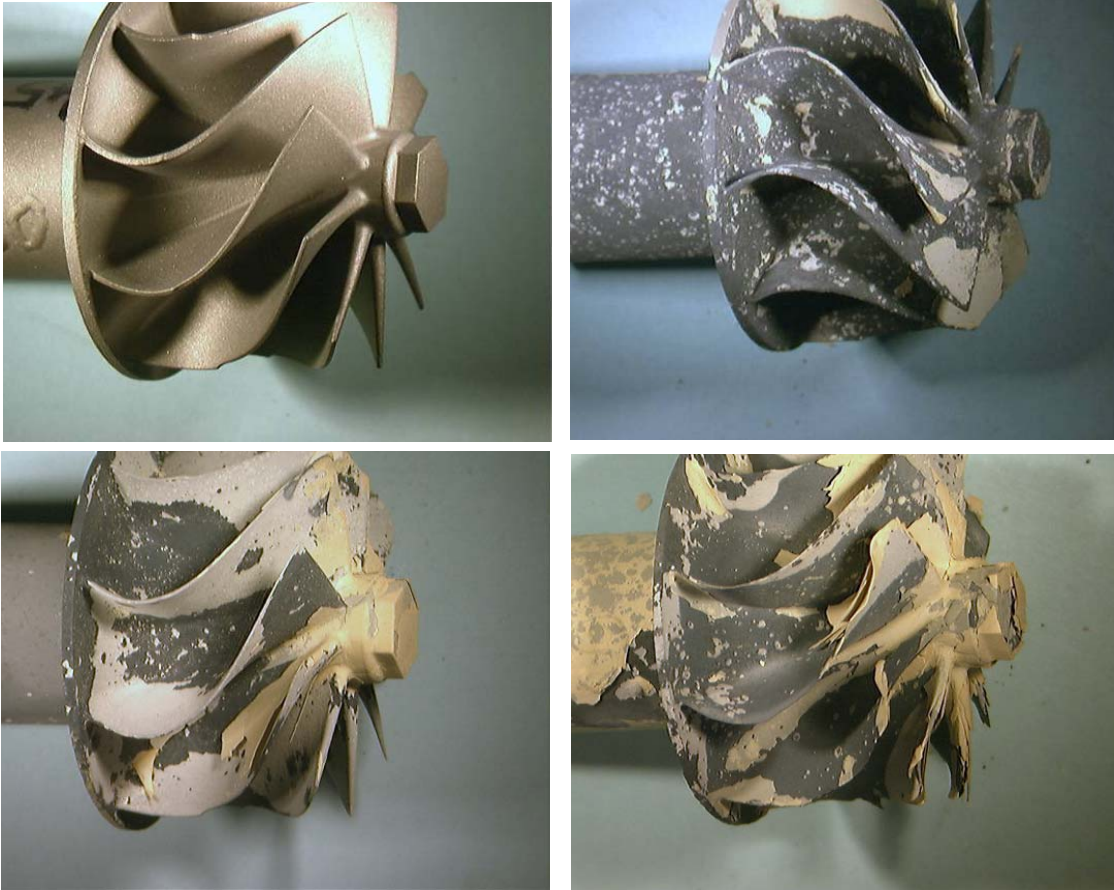
Die unbehandelte Probe ist wiederum von Mischoxid bedeckt, wobei die Ausbildung grober Rutilkristalle bei der geringeren Temperatur unterblieben ist, sondern sich nadelförmige Oxide gebildet hatten (Abb.56). Die EDX-Analyse bestätigte die Mischoxidbildung (Abb.57).



Abbildungen 56 + 57: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) der Oberfläche der nicht implantierten Schaufel nach 10 Tagen Oxidation (720°C/25h-Zyklus-Test)

Bei 1050°C ist ein Einsatz unbehandelter Proben nicht möglich (s.o.). Abgasturbolader, die bei 1050°C quasi stationär an Laborluft ausgelagert wurden, waren nach 1200 h zerstört. Ein Rotor wurde alle 100 Stunden aus dem Ofen genommen und nach Abkühlen photographiert. Die folgenden Bilder zeigen einen unbehandelten Rotor vor Oxidation, nach 100, 600 und 1200 h (Abb.58 – 61). Die Dicke der einzelnen Blätter hat gegenüber dem Ausgangszustand deutlich abgenommen. Die mechanischen Eigenschaften gehen somit verloren, da der metallische Querschnitt abnimmt. Während jedes Abkühlens sind große Teile der Oxidschicht abgeplatzt, so dass das Substrat neu oxidiert wurde. Diese Stücke würden sowohl eine Schädigung des Gehäuses bewirken als auch den Abgaskatalysator zerstören. Der Fluoreffekt ist auch bei dieser hohen Temperatur wirksam (s.o.). Die Parameter zur PI³ von Turboladerrotoren müssen noch gefunden werden, da die sehr komplexe Struktur eine angepasste Prozessführung bedingt.

Die Untersuchungen in dieser Hinsicht werden auch über den Ablauf des Projektes hinaus getätigt werden. Es ist geplant die Ergebnisse werden in naher Zukunft zu veröffentlichen. Eine Flüssigphasenbehandlung mit Fluor bei RT und nachfolgender analoger Oxidation bei 1050°C ergab einen positiven Effekt (Abb.62 – 64). Beim Abkühlen sind keine Oxidstücke abgeplatzt, und die Dicke der einzelnen Blätter ist konstant geblieben. Dieser Effekt wird auch durch die F-PI³ erwartet, wobei das metallische Aussehen nach PI³ bzw. die graue Aluminiumoxidschicht von der Industrie bevorzugt wird, im Gegensatz zu den Verfärbungen durch die Flüssigphasenbehandlung und anschließender Oxidation.



Abbildungen 58 – 61: Stereolupenaufnahmen des Rotors vor Oxidation (oben links), nach 100 h (oben rechts), nach 600 h (unten links) und nach 1200 h (unten rechts) Oxidation bei 1050°C in Laborluft



Abbildungen 62 – 64: Stereolupenaufnahmen des F-behandelten Rotors vor Oxidation (links), nach 600 h (mittig) und nach 1200 h (rechts) Oxidation bei 1050°C in Laborluft

4.2 Ergebnisse der Forschungsstelle 2

4.2.1 PI³ von Fluor durch CH₂F₂ in Laborproben

Der Aufbau der neuen Anlage war sehr zeitaufwändig. Ein neuer Probenhalter aus Titan musste entwickelt werden. Die Kammerwände wurden mit beweglichen, herausnehmbaren Aluminiumplatten ausgekleidet, um Verunreinigungen, wie sie im Projekt 31 ZBG-ZUTECH aufgetreten waren, zu verhindern. Diese Verunreinigungen resultierten aus Reaktionen des Plasmas mit der Kammerwand. Die Hochspannungspulse weisen keine Rechteckform auf. Die Energie fällt langsam ab. Während dieses Abfalls können niedrigerenergetische Prozesse ablaufen. Die Verwendung einer speziell konstruierten ferritischen Spule verhindert dies, da die Pulse somit eine Rechteckform bekommen [33]. Die Spule beschränkt allerdings die Energie auf ca. 20 kV und die Frequenz auf ca. 250 Hz. In der neuen Anlage kann dank des neuen Probenhalters aus Titan und der Aluminiumauskleidung auf die Verwendung der Spule vorerst verzichtet werden. Die Anlage kann somit bis zur maximalen Energie von 40 kV genutzt werden. Falls Verunreinigungen auftreten sollten, müsste eine neue Spule konstruiert werden, oder die Anlage nicht mit maximaler Leistung betrieben werden.

Vor der eigentlichen Fluorimplantation wurde die leere Kammer mit Argon behandelt, um die Oberflächen durch Absputtern zu reinigen. In der Kammer wurde einfach ein Ar-Plasma gezündet. Anschließend erfolgte eine Nitrierung des Probenhalters, um dessen Oberfläche zu passivieren.

Für die eigentliche Fluorimplantation wurde die Verbindung Difluormethan, CH₂F₂, verwendet. Dieses Gas ist nicht giftig und daher viel leichter zu handhaben als das reine Fluorgas. Difluormethan wird in der Halbleiterindustrie Routine mäßig z.B. zum Ätzen der Oberflächen angewendet. Erfahrungen mit diesem Gas sind daher in großem Maße vorhanden. Difluormethan findet auch als Kältemittel Einsatz und ist daher auch kostengünstig.

Im Folgenden werden die Implantationsparameter der einzelnen Versuche aufgelistet. Beim PI³-Prozess können bis zu 9 Parameter variiert werden. Die Kalibrierung der Anlage ist daher sehr zeitaufwändig. Die angegebene Zeit steht für die Implantation jeder Seite der flachen Laborproben. Die Proben wurden auf den Probenhalter gelegt, die Kammer evakuiert und die Implantation gestartet. Nach der Implantation wurde die Probe abkühlen gelassen, die Kammer belüftet, die Probe umgedreht, die Kammer neu evakuiert und schließlich die zweite Seite implantiert. Die Implantation einer Probe nimmt somit einen Tag in Anspruch, da das Evakuieren und das Abkühlen zeitaufwändig sind. Je nach angelegter Spannung werden die Proben bei der Implantation erhitzt, wobei die Temperatur nicht über 750°C gesteigert werden sollte, da dann der positive Effekt seine Wirkung verliert (Kap. 4.11).

In der folgenden Tabelle (Tab.6) sind die Parameter der ersten Implantationsversuche aufgelistet. Die ersten Parameter, die variiert wurden, waren Frequenz, Zeit, Pulslänge und Gasfluss. Weiterhin wurde die ferritische Spule nur bei den ersten Versuchen verwendet. In den folgenden Versuchen wurden, soweit nicht anders angemerkt, Proben der Legierung γ -MET (10 × 10 × 1 mm) implantiert.

Probe	Puls- länge [μs]	RF- Leistung [W/cm^2]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm^3/s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-1	5	300	25	250	20	1×10^6	67	J
EP-2	5	300	25	250	20	1×10^6	67	J
EP-3	5	300	25	250	20	2×10^6	134	J
EP-4	5	300	25	250	20	2×10^6	134	J
EP-5	5	300	25	250	20	3×10^6	200	J
EP-6	5	300	25	250	20	3×10^6	200	J

Tabelle 6: Parameter der PI³ mit CH₂F₂

J (ja) bedeutet, dass die ferritische Spule verwendet wurde. Die Proben EP-2, EP-4 und EP-6 wurden mit NRA (Nuclear Reaction Analysis) untersucht, um die implantierte Fluordosis zu bestimmen, d.h. die Reaktion ¹⁹F ($p, \alpha\gamma$) wurde betrachtet. Zur Kalibrierung wurden LiF-Referenzproben mit bekannter F-Konzentration herangezogen. Die drei angeführten Proben ergaben folgende F-Dosen; 1.3×10^{17} , 2.7×10^{17} und 4.4×10^{17} F/cm². Durch diese Ergebnisse wurde die Bestimmung der DPP (Dosis pro Puls) möglich. Bei den gewählten Bedingungen ergibt sich eine Menge von 1.4×10^{11} Ionen/Puls.

Mit den gleichen Parametern wurden weitere γ -MET-Proben aber ohne Verwendung der Spule implantiert (Tab.7).

Probe	Puls- länge [μs]	RF- Leistung [W/cm^2]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm^3/s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-X1	5	300	25	250	20	1×10^6	67	N
EP-X2	5	300	25	250	20	2×10^6	134	N
EP-X3	5	300	25	250	20	3×10^6	200	N

Tabelle 7: Parameter der PI³ mit CH₂F₂

Serie A

Eine weitere Implantationsserie wurde mit einer Mischung von CH₂F₂ in Argon durchgeführt. Die Pulslänge wurde auf 10 μs ausgedehnt und auf die Spule wurde verzichtet (N = nein). Die an die Probe angelegte Spannung konnte somit auf 30 kV erhöht werden. Die Gasflussrate betrug 15 cm³/s für CH₂F₂ und 5 bzw. 3 cm³/s für Ar (in den folgenden Tabellen als 15/5 und 15/3 bezeichnet). Die unterschiedlichen Probenbezeichnungen beziehen sich auf die unterschiedlich polierten Ausgangszustände. Eine 12 bedeutet Polierung mit 1200 grit SiC-Papier. 24 und 40 stehen daher für 2400 bzw. 4000 grit SiC-Papier.

Probe	Puls-länge [μs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-A121	10	300	30	500	15/5	1×10 ⁶	33	N
EP-A241	10	300	30	500	15/5	1×10 ⁶	33	N
EP-A401	10	300	30	500	15/5	1×10 ⁶	33	N

Tabelle 8a: Parameter der PI³ mit CH₂F₂/Ar

Probe	Puls-länge [μs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-A122	10	300	30	400	15/3	1 × 10 ⁶	42	N
EP-A242	10	300	30	400	15/3	1 × 10 ⁶	42	N
EP-A402	10	300	30	400	15/3	1 × 10 ⁶	42	N

Tabelle 8b: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduziertem Ar-Gasfluss

Probe	Puls-länge [μs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-A123	10	300	30	300	15/3	1 × 10 ⁶	56	N
EP-A243	10	300	30	300	15/3	1 × 10 ⁶	56	N
EP-A403	10	300	30	300	15/3	1 × 10 ⁶	56	N

Tabelle 8c: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduziertem Ar-Gasfluss

Probe	Puls-länge [μs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-A125	10	300	30	200	15/3	1 × 10 ⁶	56	N
EP-A245	10	300	30	200	15/3	1 × 10 ⁶	56	N
EP-A405	10	300	30	200	15/3	1 × 10 ⁶	56	N

Tabelle 8d: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduziertem Ar-Gasfluss

Probe	Puls-länge [μs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-A246	10	300	30	200	15/3	1 × 10 ⁶	6	N
EP-A126	10	300	30	200	15/3	1 × 10 ⁶	6	N

Tabelle 8e: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduziertem Ar-Gasfluss

Die folgenden Proben EP-A401, EP-A402, EP-A403 und EP-A405 wurden mit ERDA untersucht, um die Profile von C, F, H und O zu bestimmen und daraus die implantierte Dosis zu berechnen (Abb.65 – 69).

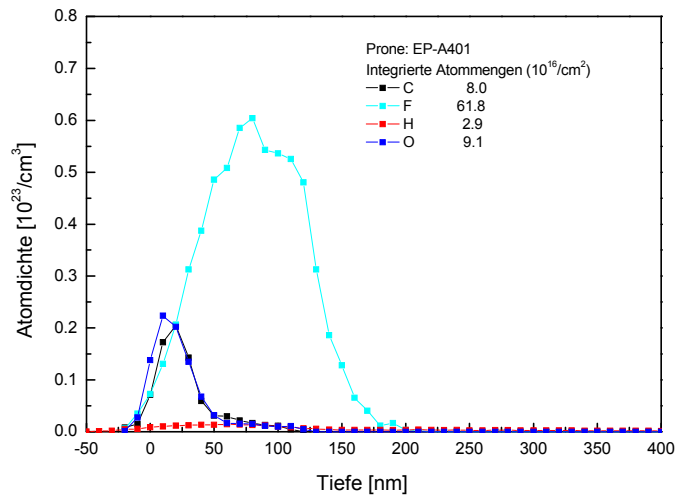


Abbildung 65: Tiefenprofile der Probe EP-A401

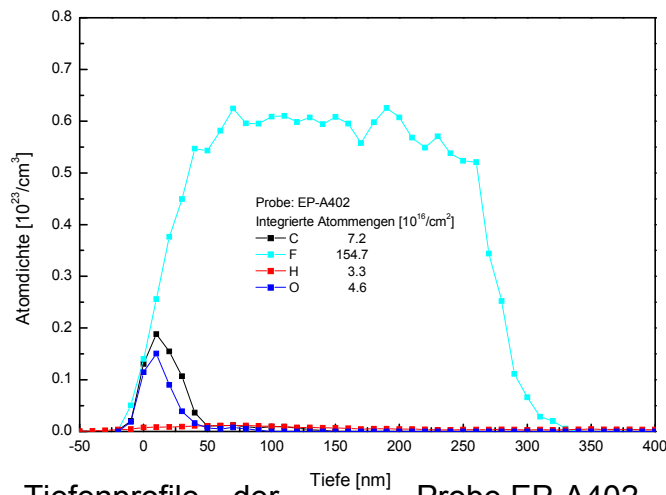


Abbildung 66: Tiefenprofile der Probe EP-A402

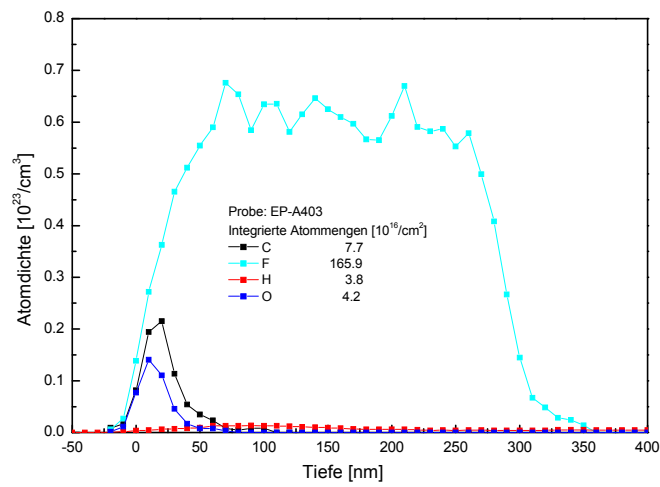


Abbildung 67: Tiefenprofile der Probe EP-A403

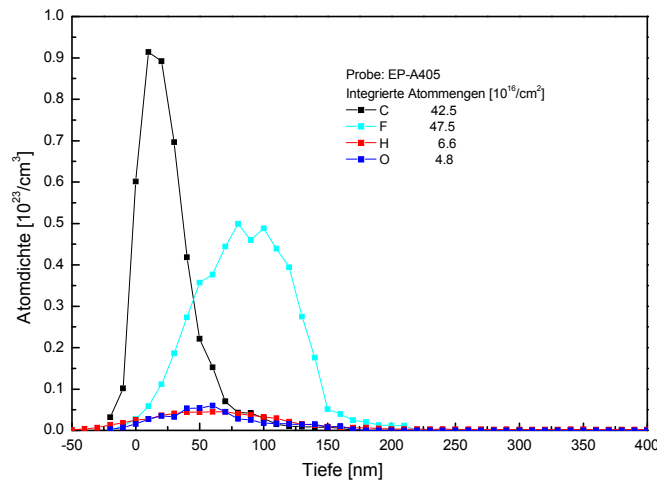


Abbildung 68: Tiefenprofile der Probe EP-A405

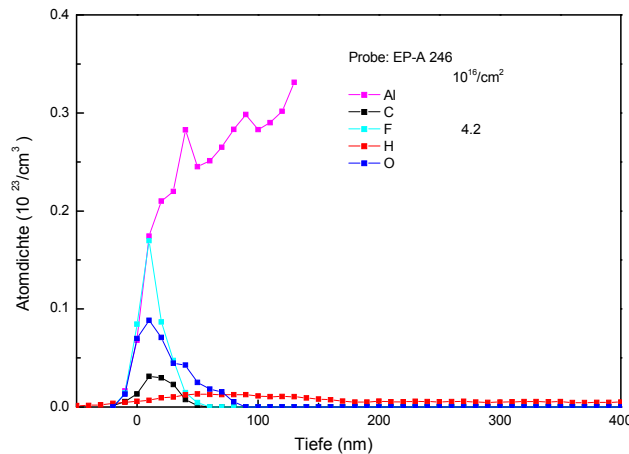


Abbildung 69: Tiefenprofile der Probe EP-A246

Der Sauerstoff kann von Resten der Luft herrühren, die trotz eines Vakuums von 10^{-6} bar noch in der Kammer verblieben waren, oder dieser zeigt die natürliche Oxidschicht an, die immer auf TiAl aufgrund der hohen Affinität von sowohl Titan als auch Aluminium gegen Sauerstoff zu finden ist. Der Kohlenstoff kommt von der Zersetzung der Ausgangsverbindung CH_2F_2 . Bei allen Proben ist der Kohlenstoff nur an der Oberfläche zu finden und die ermittelte Atomdichte liegt bei ca. 0.2, wobei auf der Probe 405 eine größere Menge (0.9) bestimmt wurde. Die Tiefenprofile zeigen, dass nur sehr wenig Wasserstoff implantiert wird und dieser auch tiefer in die Probe eindiffundiert. Die Fluorprofile der Proben 401 und 405 zeigen eine typische Verteilung (Abb.65, 68). Die Proben 402 und 403 dagegen weisen ein Plateau auf (Abb.66, 67), was auf Reaktionen des F mit dem TiAl-Material hinweist. Die implantierte Fluordosis ist bei den gewählten Bedingungen der Versuche 1 – 5 mit bis zu 1.9×10^{18} F/cm² sehr hoch. Die implantierte Fluormenge bei der Probe 246 ist dagegen mit 4.2×10^{16} F/cm² deutlich geringer (Abb.69). RBS-Analysen ergaben eine F-Konzentration bis ca. 60 at.% im Oberflächenrandbereich (Abb.70).

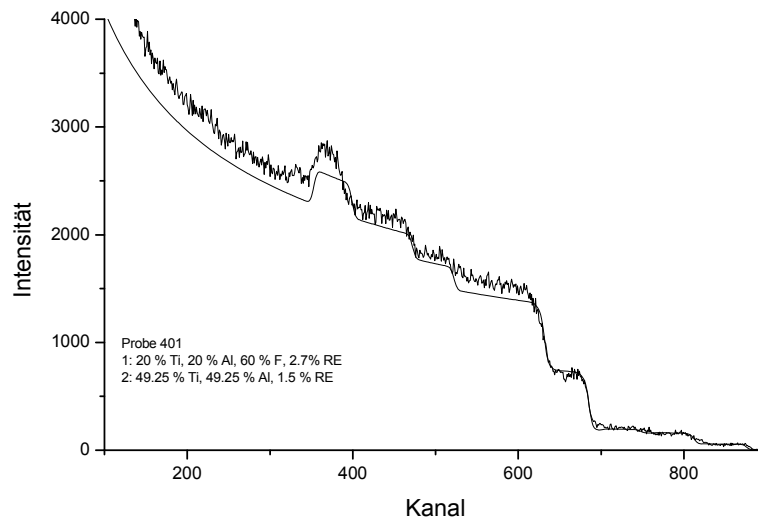


Abbildung 70: RBS-Messung der Probe 401 (RE = Legierungszusätze z.B. Cr, Nb, ...)

Die erste Messung wurde im Oberflächenrandbereich durchgeführt, während die zweite Messung nur den Grundwerkstoff zeigt.

Serie B

Weitere Implantationsversuche wurden vorgenommen, um den PI³-Prozess zu optimieren. Die folgende Reihe wurde bei reduzierter Pulszahl und kürzerer Zeit bei ansonsten gleich bleibenden Parametern durchgeführt (Tab.9a).

Probe	Puls- länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-B401	10	300	30	300	15/3	252000	14	N
EP-B402	10	300	30	300	15/3	252000	14	N

Tabelle 9a: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduzierter Pulszahl

Die Proben EP-B403 und EP-B404 wurden in ähnlicher Weise implantiert, wobei die Frequenz verdoppelt worden war, d.h. 600 Hz, während dabei die Zeit um ca. die Hälfte reduziert wurde, so dass die Pulszahl identisch blieb (Tab.9b).

Probe	Puls- länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-B403	10	300	30	600	15/3	252000	7	N
EP-B404	10	300	30	600	15/3	252000	7	N

Tabelle 9b: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduzierter Pulszahl

Die Proben EP-B405 und EP-B406 wurden bei gleicher Frequenz (600 Hz) für nur 3.5 min implantiert, was einer Pulszahl von 126000 entspricht (Tab.9c).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-B405	10	300	30	600	15/3	126000	3.5	N
EP-B406	10	300	30	600	15/3	126000	3.5	N

Tabelle 9c: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduzierter Pulszahl

Während der nächsten Versuche wurde die Frequenz kontinuierlich verringert. Die Proben EP-B407 und EP-B408 wurden mit 500 Hz für 8.4 min implantiert, was 252000 Pulsen entspricht (Tab.9d).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-B407	10	300	30	500	15/3	252000	8.4	N
EP-B408	10	300	30	500	15/3	252000	8.4	N

Tabelle 9d: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduzierter Pulszahl und Frequenz

Die Proben EP-B409 und EP-B410 wurden bei 400 Hz für 10.5 min implantiert, was in diesem Fall 252 000 Pulsen entspricht (Tab.9e).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-B409	10	300	30	400	15/3	252000	10.5	N
EP-B410	10	300	30	400	15/3	252000	10.5	N

Tabelle 9e: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduzierter Pulszahl und Frequenz

Die Proben EP-B411 und EP-B412 wurden bei gleicher Frequenz von 400 Hz implantiert, aber die Zeit war auf 5.25 verkürzt worden. Dies entspricht einer Pulszahl von 126 000 (Tab.9f).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-B411	10	300	30	400	15/3	126000	5.25	N
EP-B412	10	300	30	400	15/3	126000	5.25	N

Tabelle 9f: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduzierter Pulszahl und Frequenz

Die Proben EP-B413 und EP-B414 wurden bei 300 Hz für 14 min implantiert, gleichbedeutend mit 252 000 Pulsen (Table 9g).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-B413	10	300	30	300	15/3	252000	14	N
EP-B414	10	300	30	300	15/3	252000	14	N

Tabelle 9g: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduzierter Pulszahl und Frequenz

Die Proben EP-B415 und EP-B416 wurden bei gleich bleibender Frequenz von 300 Hz nur 7 min implantiert. Dies entspricht 126 000 Pulsen (Tab.9h).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-B415	10	300	30	300	15/3	126000	7	N
EP-B416	10	300	30	300	15/3	126000	7	N

Tabelle 9h: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit reduzierter Pulszahl und Frequenz

Serie C

Die Proben EP-C401 und EP-C-402 wurden folgendermaßen bearbeitet, zuerst erfolgte eine Vorbehandlung durch fünfminütiges Ar-Sputtern durch einen Ar-Strom von 10 cm³/s bei einer Spannung von 2 kV. Anschließend wurden die Proben wie in der folgenden Tabelle (10) beschrieben implantiert. Im Anschluss an die Implantation wurde nochmals mit Ar besputtert, um eine auf der Oberfläche eventuell gebildete Kohlenstoffschicht zu entfernen.

Probe	Puls-länge [μ s]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-C401	10	300	30	300	15/3	500000	27.7	N
EP-C402	10	300	30	300	15/3	500000	27.7	N

Tabelle 10a: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit vor und nach geschaltetem Ar-Sputtern

Die Proben EP-C403 und EP-C-404 erhielten die gleiche Ar-Vorbehandlung (Sputtern) wie oben bei aber mit doppelter Zeit von 10 min. Die anschließende Implantation wurde mit reduziertem CH₂F₂-Fluss von 12 cm³/s durchgeführt. Es erfolgte keine abschließende Ar-Behandlung.

Probe	Puls- länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-C403	10	300	30	300	12/3	500000	27.7	N
EP-C404	10	300	30	300	12/3	500000	27.7	N

Tabelle 10b: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit vor geschaltetem Ar-Sputtern

Die Proben EP-C405 und EP-C-406 wurden auf ähnliche Weise behandelt. Der Unterschied zum vorangegangenen Prozess lag in einem geänderten Gasfluss mit einem CH₂F₂/Ar-Verhältnis von 10/5, so dass der gesamte Gasfluss 15 cm³/s betrug. Wiederrum unterblieb eine Ar-Nachbehandlung.

Probe	Puls- länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-C405	10	300	30	300	10/5	500000	27.7	N
EP-C406	10	300	30	300	10/5	500000	27.7	N

Tabelle 10c: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit vor geschaltetem Ar-Sputtern

Die Proben EP-C407 und EP-C-408 wurden nun mit einem nochmals reduzierten Gasfluss implantiert. Das Der Arbeitsdruck während der Implantation konnte so unter 5×10^{-1} Pa gehalten werden.

Probe	Puls- länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-C407	10	300	30	300	10/2	500000	27.7	N
EP-C408	10	300	30	300	10/2	500000	27.7	N

Tabelle 10d: Parameter der PI³ mit CH₂F₂ mit vor geschaltetem Ar-Sputtern

Serie D

Oxidationsversuche der Proben aus der Serie A zeigten die gute Oxidationskinetik der Probe EP-A121, welche ebenso gut wie eine optimal F-BLII²-implantierte Probe ist. Aus diesem Grund wurden die Proben EP-D401 und EP-D402 mit den identischen Parametern wie die Probe EP-A121 implantiert. Die Unterschiede lagen in einer Vorbehandlung mit Argon (2 keV, 500 Hz, 10 cm³/s, 10 min) und einer reduzierten Pulszahl, wie in Tabelle 11 zu sehen.

Probe	Puls- länge [μs]	RF- Leistung [W/cm^2]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm^3/s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-D401	10	300	30	500	15/5	500000	16.5	N
EP-D402	10	300	30	500	15/5	500000	16.5	N

Tabelle 11a: Parametervariation der optimalen PI^3 mit CH_2F_2

Die Proben EP-D403 und EP-D404 wurden mit identischen Parametern implantiert wie die Proben EP-D401 und EP-D402, wobei allerdings die Ar-Vorbehandlung weggelassen wurde (Tab.11b).

Probe	Puls- länge [μs]	RF- Leistung [W/cm^2]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm^3/s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-D403	10	300	30	500	15/5	500000	16.5	N
EP-D404	10	300	30	500	15/5	500000	16.5	N

Tabelle 11b: Parametervariation der optimalen PI^3 mit CH_2F_2

Bei ansonsten gleichen Bedingungen, aber reduziertem Gasfluss, wurden die Proben EP-D405 und EP-D406 implantiert (Tab.11c).

Probe	Puls- länge [μs]	RF- Lei- stung [W/cm^2]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm^3/s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-D405	10	300	30	500	12/3	500000	16.5	N
EP-D406	10	300	30	500	12/3	500000	16.5	N

Tabelle 11c: Parametervariation der optimalen PI^3 mit CH_2F_2

Eine erneute Variation des Gasmischungsverhältnisses wurde an den Proben EP-D407 und EP-D408 untersucht (Tab.11d).

Probe	Puls- länge [μs]	RF- Leistung [W/cm^2]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm^3/s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-D407	10	300	30	500	15/3	500000	16.5	N
EP-D408	10	300	30	500	15/3	500000	16.5	N

Tabelle 11d: Parametervariation der optimalen PI^3 mit CH_2F_2

Bei gleichem Mischungsverhältnis von $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ aber reduziertem Gasfluss wurden die Proben EP-D409 und EP-D410 implantiert (Tab.11e).

Probe	Puls- länge [μs]	RF- Leistung [W/cm^2]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm^3/s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-D409	10	300	30	500	10/2	500000	16.5	N
EP-D410	10	300	30	500	10/2	500000	16.5	N

Tabelle 11e: Parametervariation der optimalen PI³ mit CH₂F₂

An den Proben D401, D403 und D409 wurden ERDA-Untersuchungen durchgeführt, um die Fluorprofile und die implantierte Dosis zu bestimmen. Die Profile und Dosen (ca. 5×10^{17} F/cm²) sind bei allen drei Proben ähnlich (Abb.72 – 73).

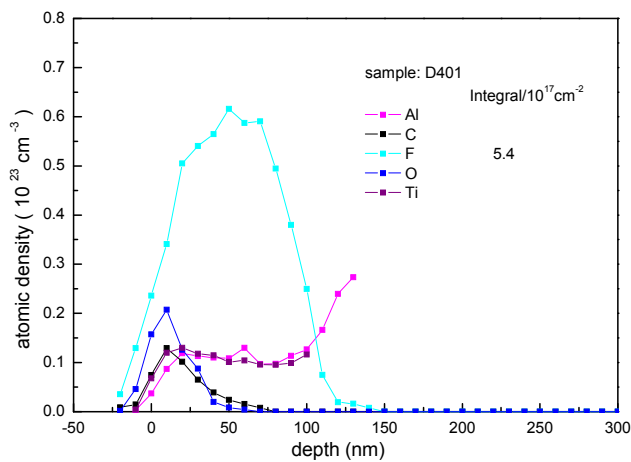


Abbildung 71: Tiefenprofile der Probe D401

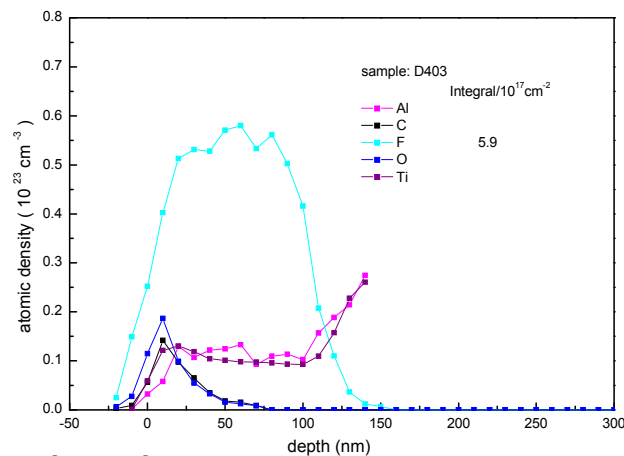


Abbildung 71: Tiefenprofile der Probe D403

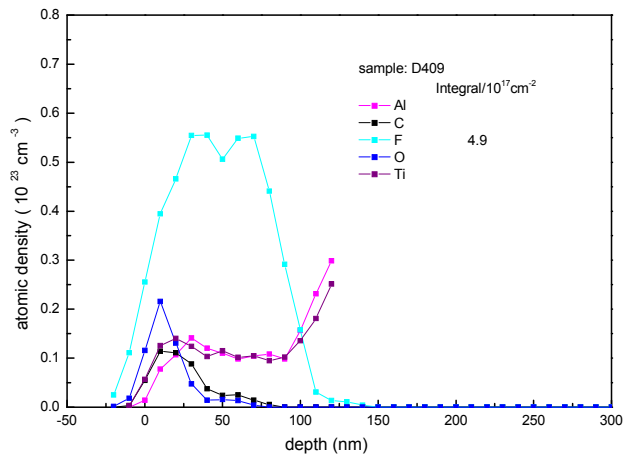


Abbildung 73: Tiefenprofile der Probe D409

Serie E

In der Serie E wurde die Leistung auf 400 W erhöht. Bei ansonsten gleichen Bedingungen wie bei den Proben EP-D405 und EP-D406 wurden die Proben EP-E401 und EP-E402 implantiert (Tab.12a).

Tabelle 12a: Parametervariation der PI³ mit CH₂F₂ bei erhöhter Leistung

Probe	Puls-länge [μs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-E401	10	400	30	500	12/3	500000	16.5	N
EP-E402	10	400	30	500	12/3	500000	16.5	N

Die Implantation der Proben EP-E403 und EP-E404 erfolgte identisch zu denen von EP-D407 und EP-D408 (Tab.12b).

Probe	Puls-länge [μs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-E403	10	400	30	500	15/3	500000	16.5	N
EP-E404	10	400	30	500	15/3	500000	16.5	N

Tabelle 12b: Parametervariation der PI³ mit CH₂F₂ bei erhöhter Leistung

Die Implantation der Proben EP-E405 und EP-E406 erfolgte identisch zu denen von EP-D409 und EP-D410 (Tab.12c).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-E405	10	400	30	500	10/2	500000	16.5	N
EP-E406	10	400	30	500	10/2	500000	16.5	N

Tabelle 12c: Parametervariation der PI³ mit CH₂F₂ bei erhöhter Leistung

Mit noch einmal reduziertem Gasfluss wurden die folgenden zwei Proben EP-E407 und EP-E408 implantiert. Das Verhältnis 3/1 ist das gleiche wie bei den Proben der Serie A EP-A121, 241 und 401 (Tab.12d).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-E407	10	400	30	500	6/2	500000	16.5	N
EP-E408	10	400	30	500	6/2	500000	16.5	N

Tabelle 12d: Parametervariation der PI³ mit CH₂F₂ bei erhöhter Leistung

Mit dem gleichen Gasfluss und dergleichen Pulszahl wie die ersten Versuche der Serie A wurden die Proben EP-E409 und EP-E410 implantiert (Tab.12e).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-E409	10	400	30	500	15/5	1×10^6	33	N
EP-E410	10	400	30	500	15/5	1×10^6	33	N

Tabelle 12e: Parametervariation der PI³ mit CH₂F₂ bei erhöhter Leistung

Identisch zu den Proben aus Tabelle 12e wurden die Proben EP-E411 und EP-E412 implantiert. Der Unterschied bestand in der verringerten Pulszahl (Tab.12f).

Probe	Puls-länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
EP-E411	10	400	30	500	15/5	750000	25	N
EP-E412	10	400	30	500	15/5	750000	25	N

Tabelle 12f: Parametervariation der PI³ mit CH₂F₂ bei erhöhter Leistung

Serie F

Die nun folgenden Versuche wurden ebenfalls in der PI³-Kammer durchgeführt allerdings ohne angelegte Spannung, d.h. das Plasma wurde gezündet und auf die Proben einwirken lassen. Somit wurde keine direkte Implantation vorgenommen, sondern der Effekt von Oberflächenreaktion des Plasmas mit der Probenoberfläche untersucht. In Tabelle 13a sind die Bedingungen der Proben EP-PP1 und EP-PP2 aufgelistet. Die erste Probe wurde beidseitig für 56 min dem Plasma ausgesetzt, während bei der zweiten Probe das Plasma auf einer Seite ebenfalls für 56 min einwirken konnte dagegen auf der anderen Seite für 100 min.

Probe	Puls-länge [µs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-PP1	0	300	0	0	15/3	0	56	N
EP-PP2/a	0	300	0	0	15/3	0	56	N
EP-PP2/b	0	300	0	0	15/3	0	100	N

Tabelle 13a: Parameter der reinen Plasmaeinwirkung

Die Proben EP-PP3, EP-PP4 und EP-PP5 wurden folgendermaßen implantiert; ein Teil der Oberfläche wurde mit Al-Folie abgedeckt, um einen eventuellen Unterschied zwischen der exponierten Fläche und geschützten Fläche untersuchen zu können. Bei der Probe EP-PP3 wurde nur eine Seite mit dem CH₂F₂/Ar Plasma für 11 min behandelt. Die Probe wurde danach aus der Kammer genommen, so dass die zweite Seite unbeeinflusst blieb. Die Maskierung der Proben EP-PP4 und EP-PP5 war ähnlich. Die Einwirkungsdauer der einzelnen Versuche wurde kontinuierlich von 22 auf 55 min gesteigert (Tab.13b).

Probe	Puls-länge [µs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-PP3/a	0	300	0	0	15/3	0	11	N
EP-PP3/b	–	–	–	–	–	–	–	N
EP-PP4/a	0	300	0	0	15/3	0	22	N
EP-PP4/b	0	300	0	0	15/3	0	33	N
EP-PP5/a	0	300	0	0	15/3	0	44	N
EP-PP5/b	0	300	0	0	15/3	0	55	N

Tabelle 13b: Parameter der reinen Plasmaeinwirkung

Serie G: Implantation von TNB-Coupons mit F durch ein $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ -Plasma

Coupons ($10 \times 10 \times 1$ mm) einer Legierung der Klasse TNB [Ti-45Al-5Nb-0.2C-0.2B (at. %)] wurden analog den optimal implantierten γ -Met-Proben implantiert, wobei die Leistung von $300 - 500 \text{ W/cm}^2$ variiert wurde (Tab.14). Diese Versuche dienen zur Vorbereitung der PI³ von Großproben bzw. Bauteilen aus verschiedenen TNB-Legierungen (Ti + 43–48Al + 4–8Nb + 0–1Rest). Die genauen chemischen Zusammensetzungen dieser Legierungen sind vertraulich.

Probe	Puls-länge [μs]	RF-Leistung [W/cm^2]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm^3/s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
EP-T401	10	300	30	500	15/5	1×10^6	33	N
EP-T402	10	300	30	500	15/5	1×10^6	33	N
EP-T403	10	400	30	500	15/5	1×10^6	33	N
EP-T404	10	400	30	500	15/5	1×10^6	33	N
EP-T405	10	500	30	500	15/5	1×10^6	33	N
EP-T406	10	500	30	500	15/5	1×10^6	33	N

Tabelle 14: Parameter der TNB-Implantationen

Das Fluorprofil der Probe T403 wurde mittels ERDA untersucht, um Vergleiche mit den implantierten γ -MET-Proben anstellen zu können. Das Fluorprofil gleicht dem der Probe A405 (Abb.74). Die implantierte Fluordosis beträgt $5 \times 10^{17} \text{ F/cm}^2$.

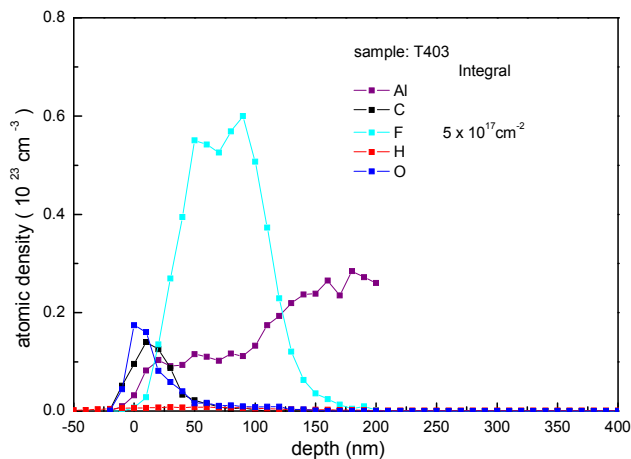


Abbildung 74: ERDA-Tiefenprofile der Probe T403

Serie H: Implantation von TNB V3-Scheiben mit F durch ein CH₂F₂/Ar-Plasma

Scheiben der Dicke 1 mm und mit einem Durchmesser von 16 mm wurden ebenfalls implantiert. Die Proben wurden mit der Bezeichnung TR versehen, wobei R rund bedeutet. TR413 und TR414 wurden mit den identischen Parametern wie die Proben EP-T405 und EP-T406 implantiert. Der einzige Unterschied lag in der höheren Frequenz, 750 Hz, was zu einer kürzeren Implantationsdauer führte (Tab.15a).

Probe	Puls-länge [µs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
TR413	10	400	30	750	15/5	1 × 10 ⁶	22	N
TR414	10	400	30	750	15/5	1 × 10 ⁶	22	N

Tabelle 15a: Parameter der TNB-Implantationen

Die Proben TR415 und TR416 wurden bei ansonsten gleichen Bedingungen mit verringerter Pulszahl implantiert (Tab. 15b).

Probe	Puls-länge [µs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
TR415	10	400	30	750	15/5	750000	16.5	N
TR416	10	400	30	750	15/5	750000	16.5	N

Tabelle 15b: Parameter der TNB-Implantationen

Die Pulszahl wurde noch einmal auf 500000 verringert. Die Proben TR417 und TR418 wurden so implantiert (Tab.15c).

Probe	Puls-länge [µs]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
TR417	10	400	30	750	15/5	500000	11	N
TR418	10	400	30	750	15/5	500000	11	N

Tabelle 15c: Parameter der TNB-Implantationen

Die Tiefenprofile der Proben TR 413, TR 415 und TR417 wurden durch ERDA bestimmt (Abb.75 – 77). Die Fluorprofile gleichen sich in F-Dosis und Tiefe des Maximums.

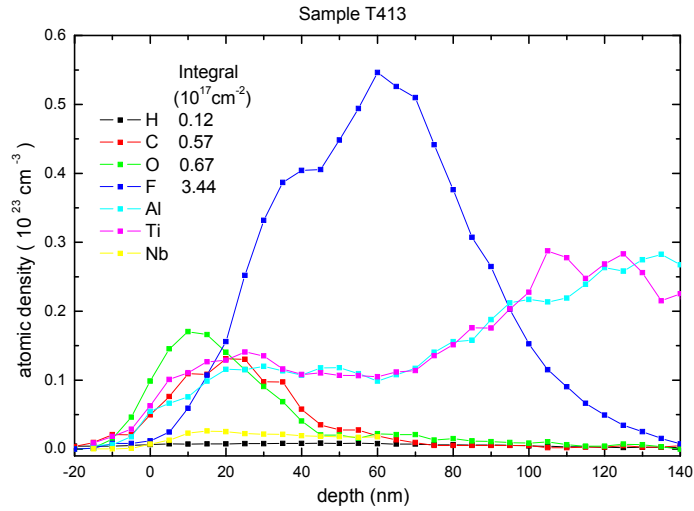


Abbildung 75: ERDA-Tiefenprofile der Probe TR413

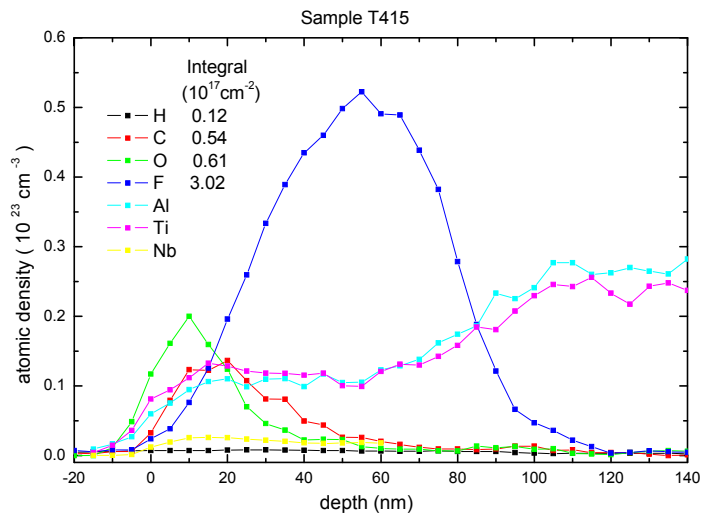


Abbildung 76: ERDA-Tiefenprofile der Probe TR415

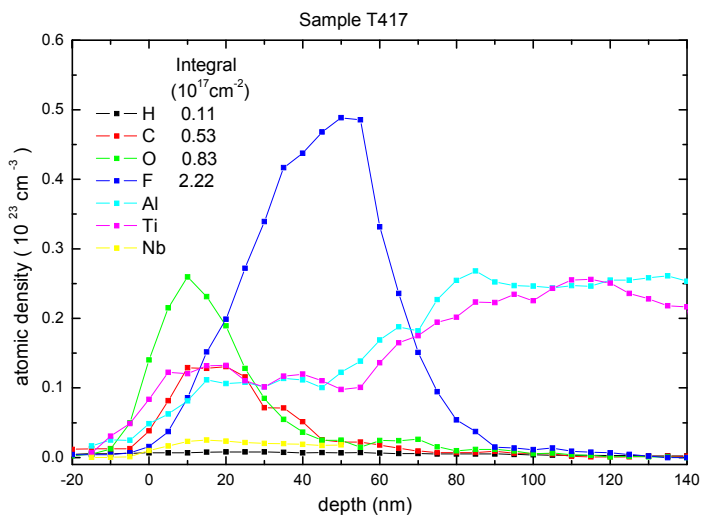


Abbildung 77: ERDA-Tiefenprofile der Probe TR417

4.2.2 F-PI³ in komplexe Proben und Bauteile

F-PI³ in zwei abgetrennte Ansätze von Turboladern aus TNB

Die Probe mit der Bezeichnung 5335 wurde zuerst an der Basis poliert, um einen guten elektrischen Kontakt zu gewährleisten. Anschließend wurde die Probe mechanisch und vor der Implantation noch für 10 min im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Die Implantation erfolgte aufrecht stehend. In Tabelle 16 sind die Implantationsparameter beschrieben.

Eine zweite Probe (5333) wurde ebenfalls implantiert, wobei vor Implantation alle Unebenheiten entfernt wurden, um einen optimalen elektrischen Kontakt mit dem Probenhalter zu gewährleisten. Die Probe wurde dreimal auf den Flächen liegend implantiert (a – c). Abbildung 78 zeigt ein Photo der zweiten Probe nach Implantation.

Ansatz	Puls-länge [μ s]	RF-Leistung [W/cm ²]	Spannung [kV]	Frequenz [Hz]	Gasfluss [cm ³ /s]	Pulszahl	Zeit [Min]	Spule
5335	10	400	30	500	15/5	1×10^6	33	N
5333a	10	400	30	500	15/5	750000	25	N
5333b	10	400	30	500	15/5	750000	25	N
5333c	10	400	30	500	15/5	750000	25	N

Tabelle 16: Parameter der Implantationen in gegossene TNB-Großproben

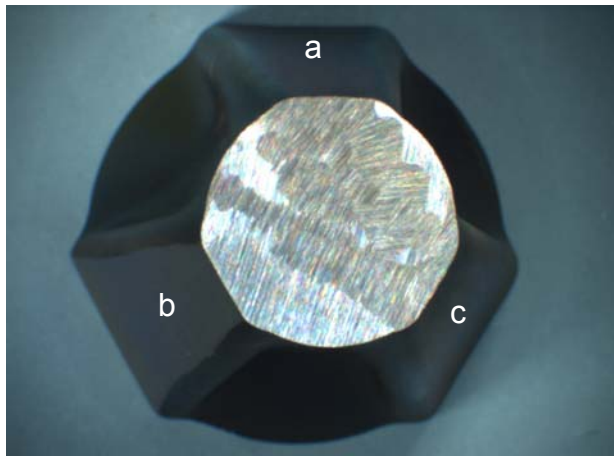


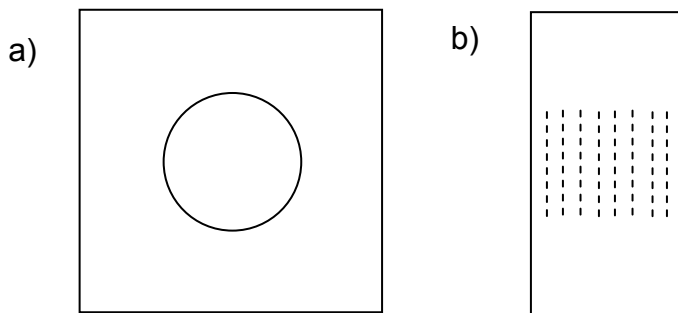
Abbildung 78: Photo der Probe 5333 nach PI³

F-PI³ in runde Zugproben aus TNB (Geometrie MTN 1214)

Die Zugprobe mit der Bezeichnung TiAlTM02 wurde zuerst für 15 min im Ultraschallbad gereinigt und einfach flach auf den Probenhalter gelegt. Die Implantationsparameter sind in Tabelle 17 zusammengefasst. In den Abbildungen 79 und 80 sind Skizzen der Probe zu sehen. Das Aussehen der Probe war inhomogen, was durch den schlechten Kontakt mit dem Probenhalter erklärt werden kann, aber die Oxidationsbeständigkeit sehr gut (s.o.). Zum besseren Kontakt wurden spezielle Halterungen aus Al gefertigt, in die eine zweite Probe eingespannt wurde. Diese Halterungen ermöglichten einen optimalen Kontakt und somit eine homogene PI³ (Abb.81, 82).



Abbildungen 79 + 80: Skizzen der Zugproben, a) Aufsicht, b) Sicht von der Seite
Durchmesser: 18 mm, Gesamtlänge: 125 mm, Dicke der Einschnürung: 4 mm, Breite der Einschnürung: 12 mm, Gewinde M18



Abbildungen 81 + 82: Skizzen der Probenhalter aus Al, a) Aufsicht, b) Sicht von der Seite mit angedeutetem Innengewinde
Kantenlänge 35 × 35 × 20 mm, Bohrung mit Gewinde 18 mm

Zugprobe	Puls- länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
TiAl TM02	10	400	30	500	15/5	1×10^6	33	N
TiAl TM04	10	400	30	500	15/5	1×10^6	22	N

Tabelle 17: Parameter der F-PI³ in Zugproben aus TiAl

F-PI³ in Turbinenschaufeln aus einer TNB-Legierung

Eine Turbinenschaufel aus einer TiAl-Legierung der TNB-Gruppe für den Niederdruckverdichter eines Flugzeugtriebwerks mit der Bezeichnung 72/24 C wurde liegend beidseitig implantiert, d.h. die Probe wurde umgedreht und jede Seite einmal implantiert. Zum besseren Kontakt mussten für diese Proben spezielle Probenhalterungen aus Titan angefertigt werden. Die Unterschiede zur o.a. Implantation in die Zugprobe lagen in einer höheren Frequenz und damit verbunden einer kürzeren Zeit (Tab.18)

Schau- fel	Puls- länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
72/24 C	10	400	30	750	15/5	1×10^6	22	N

Tabelle 18: Parameter der F-PI³ in eine Turbinenschaufel aus TiAl

F-PI³ in Turboladerrotoren aus einer anderen TNB-Legierung

Vor der Implantation wurden die Basis und das Kopfende des Turboladers geglättet, um einen optimalen elektrischen Kontakt mit der Hochspannungsquelle zu gewährleisten, was für eine homogene Implantation zwingend erforderlich ist. Nach dem Polieren erfolgte eine Ultraschallreinigung in Aceton für 15 min. Zuerst wurde der Lader aufrecht stehend implantiert. Danach erneut, diesmal auf dem Kopf stehend, behandelt. In Tabelle 19 sind die Implantationsparameter aufgeführt.

Turbo- lader	Puls- länge [μ s]	RF- Leistung [W/cm ²]	Span- nung [kV]	Fre- quenz [Hz]	Gas- fluss [cm ³ /s]	Puls- zahl	Zeit [Min]	Spule
aufrecht	10	400	30	500	15/5	750000	25	N
gedreht	10	400	30	500	15/5	750000	25	N

Tabelle 19: Parameter der F-PI³ in einen Abgasturbolader aus TiAl

5. Zusammenfassung

In dem abgelaufenen Projekt sollte der aus den vorangegangenen Arbeiten bei Laborproben aus technischen TiAl-Legierungen erzielte Fluoreffekt mittels der PI³-Technik erreicht und auf komplexe Großproben bzw. reale Bauteile übertragen werden. Hierzu wurde an der Forschungsstelle II eine neue PI³-Anlage aufgebaut und mittels Laborproben aus verschiedenen TiAl-Legierungen kalibriert. Die implantierten Proben wurden an der Forschungsstelle I auf ihren Fluoreffekt untersucht, und mit den so ermittelten optimalen Parametern wurden schließlich reale Bauteile aus TiAl implantiert. Diese Bauteile wurden unter Bedingungen getestet, die in Absprache mit den industriellen Partnern des projektbegleitenden Ausschusses ermittelt wurden.

Die präsentierten Ergebnisse zeigen, dass sich durch die PI³ von Fluor mit CH₂F₂ (Difluormethan) als Ausgangsverbindung auch ein positiver Fluoreffekt erzielt werden kann. Die Verwendung von CH₂F₂ in diesem Zusammenhang ist eine Novität. Laut Kenntnis der Autoren wird CH₂F₂ nicht für die PI³ eingesetzt. CH₂F₂ ist wesentlich leichter zu handhaben als die früher verwendeten Mischungen aus Halogengas und Argon. Fluorgas ist sehr giftig und aggressiv, so dass hier besondere Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssten, welche beim Gebrauch von CH₂F₂ nicht anfallen. CH₂F₂ wird z.B. in großem Maßstab als Kältemittel eingesetzt und ist nicht schädlich für die Ozonschicht.

Eine beidseitige PI³ für 2 × 33 min in Coupons mit den folgenden Parametern; 10 µs Pulslänge, 30 kV Spannung an der Probe, 30 W Leistung des Generators, einer Frequenz von 500 Hz und 1 × 10⁶ Pulsen, ergab einen gleichen positiven Fluoreffekt wie die BLI² (25 keV, 2 × 10¹⁷ F/cm²). Eine Reduzierung der Implantationszeit durch Reduktion der Pulszahl auf 750000 war auch erfolgreich. Die Wirtschaftlichkeit des Prozesses konnte so gesteigert werden.

Die PI³ bewirkt allseitigen Schutz. In Abbildung 83 sind zur Verdeutlichung noch einmal die TGA-Kurven von 3 mm dicken Coupons dargestellt (10 × 10 × 3 mm). Die unbehandelte Probe weist die schnellste Oxidationskinetik auf. Eine PI³ mit Cl implantierte Probe hat innerhalb der Oxidationsdauer von 100 h bei 900°C nur ca. 0.5 mg/cm² an Masse zugenommen. Die Cl-BLI² implantierte Probe zeigt gegenüber der unbehandelten Probe eine deutlich verlangsamte Kinetik auf, doch beträgt die Massenzunahme nach 100 h ca. 1 mg/cm² und ist somit doppelt so hoch wie bei der PI³-Probe. Dies ist durch die „normale“ Oxidation an den nicht implantierten Schmalseiten zu erklären. Diese waren nach Herausnehmen der Probe aus dem Ofen von gelbem Mischoxid bedeckt, während sich auf den Flächen graues Aluminiumoxid gebildet hatte. Die PI³ implantierte Probe wies allseitig eine graue Färbung von schützendem Al₂O₃ auf [34]. Eine Unterscheidung ist mit bloßem Auge möglich, da sich Mischoxid- und Aluminiumoxidschicht in ihrem Aussehen deutlich unterscheiden. Eine erste Beurteilung des Halogeneffektes ist daher häufig sofort nach Entnahme der Probe aus dem Ofen möglich. Diese Schlussfolgerungen bestätigen sich in den Nachuntersuchungen (Metallographie, REM,...). Die Legierungen mit einem höheren Nb-Anteil zeigen die beste Oxidationsbeständigkeit der unbehandelten Werkstoffe, so dass hier bei tieferen Temperaturen eine Beurteilung nur durch das Auge schwer fällt. Analytische Untersuchungen wie z.B. EDX-Messungen führen hier zur endgültigen Beurteilung des Halogeneffektes.

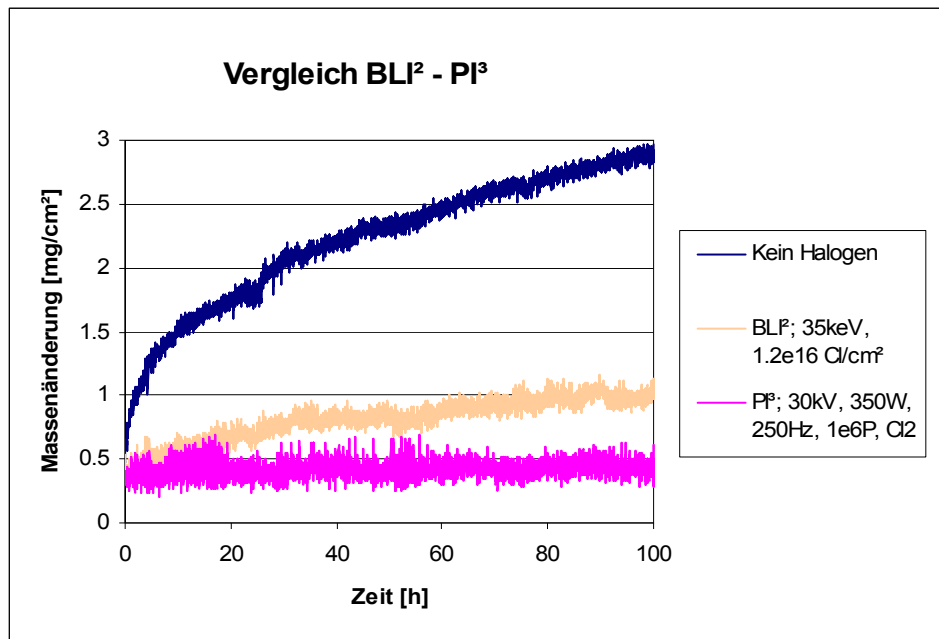


Abbildung 83: TGA-Kurven von 3 mm dicken γ -MET Proben (900°C/synth. Luft)

Der Fluoreffekt ermöglicht den Einsatz von TiAl-Bauteilen bis zu Temperaturen von 1050°C in oxidierenden Atmosphären ohne Beeinträchtigung durch einen mangelhaften Oxidationswiderstand. Unbehandelte Bauteile werden dagegen durch Oxidation zerstört. Ein Einsatz ohne Oxidationsschutz ist bei diesen Temperaturen daher nicht möglich.

Die PI³ würde am Ende des Produktionsprozesses von TiAl-Bauteilen stehen. Diese können zuvor auf ihre Zusammensetzung, ihr Gefüge und ihren mechanischen Eigenschaften bzgl. ihres Einsatzes optimiert werden. Die Geometrie der Proben spielt bei der PI³ im Gegensatz zur BLP² auch keine Rolle. Die fertigen Bauteile werden durch die Implantation in ihren Eigenschaften nicht verändert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die PI³ von Fluor aus dem einfach zu handhabbaren Gas CH₂F₂ das optimale Verfahren zur Verbesserung des Oxidationswiderstandes von TiAl-Bauteilen darstellt.

6. Literatur

- [1] Y. Murakami; Aluminium-Based-Alloys, in *Materials Science and Technology*, Vol. 8, ed.: R.W. Cahn et al. VCH Weinheim (1996) 213
- [2] F.H. Froes, T.-L. Yau, H.G. Weidinger: Titanium, Zirconium and Hafnium, in *Materials Science and Technology*, Vol. 8, ed.: R.W. Cahn et al. VCH Weinheim (1996) 399
- [3] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, Springer Berlin 2003
- [4] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier London 1988
- [5] H.R. Odgen et al.; Constitution of TiAl-alloys, Trans. AIME 191 (1951) 1150
- [6] E.S. Bumps et al.; Titanium-Aluminium System, Trans. AIME 194 (1952) 609
- [7] J.L. Murray; Phase diagrams of binary titanium-alloys; ASM Metals Park 1987
- [8] G. Petzow, G. Effenberg; *Ternary Alloys Vol.7*; VCH Weinheim 1993
- [9] F. Appel, M. Oehring, γ -Titanium Aluminide Alloys: Design and Properties, in *Titanium and Titanium Alloys*, ed.: C. Leyens, M. Peters VCH Weinheim (2003) 89
- [10] C. Leyens, Oxidation and Protection of Titanium Alloys and Titanium Aluminides, in *Titanium and Titanium Alloys*, ed.: C. Leyens, M. Peters VCH Weinheim (2003) 187
- [11] H. Kestler, H. Clemens, Production, Processing and Application of γ (TiAl)-Based Alloys, in *Titanium and Titanium Alloys*, ed.: C. Leyens, M. Peters VCH Weinheim (2003) 351
- [12] N. Birks, G.H. Meier; Introduction in high temperature oxidation of metals; E. Arnold London 1983
- [13] J.M. Rakowski et al., The Effect of Nitrogen on the Oxidation of γ -TiAl, *Scripta Materiala* 33 (1996) 997
- [14] S. Becker et al., Mechanism of Isothermal Oxidation of the Intermetallic TiAl and of TiAl Alloys, *Oxidation of Metals* 38 (1993) 1288
- [15] C. Lang, M. Schütze; The initial stages in the oxidation of TiAl; *Materials and Corrosion* 48 (1997) 13
- [16] W. Smarsly et al., Titanium Aluminides for Automotive and Gas Turbine Applications, in *Structural Intermetallics 2001*, ed.: K.J. Hemker et al., TMS Warrendale (2001) 25
- [17] C.W. Wegst, *Stahlschlüssel*, Verlag Stahlschlüssel Marbach 2001
- [18] P. Marshall, Austenitic Stainless Steels, Microstructure and Mechanical Properties, Elsevier London 1984
- [19] H. Clemens et al., Processing and Mechanical Properties of γ -TiAl based Alloy Sheet Material, in *Gamma Titanium Aluminides 1995*, ed.: Y.W. Kim et al., TMS Warrendale (1995) 717
- [20] Y. Shida, H. Anada, The Effect of Various Ternary Additives on the Oxidation Behavior of TiAl in High-Temperature Air, *Oxidation of Metals* 45 (1996) 197
- [21] C.T. Liu, Recent Advances in Ordered Intermetallics, *Materials Chemistry and Physics* 42 (1995) 77
- [22] M.A. Däubler, D. Helm, Surfaces and Elevated Temperature Effects, in *Titanium 1992*, ed.: F.H. Froes, I. Caplan, TMS Warrendale (1995) 41
- [23] M. Schütze, M. Hald, Improvement of the Oxidation Resistance of TiAl Alloys by Using the Chlorine Effect, *Materials Science and Engineering A239-240* (1997) 847

- [24] G. Schumacher et al.; Microalloying Effects in the Oxidation of TiAl Materials, *Intermetallics* 7 (1999) 1113
- [25] M. Schütze et al., The Halogen Effect in the Oxidation of Intermetallic Titanium Aluminides, *Corrosion Science* 44 (2002) 303
- [26] G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Schütze, Investigations of the Microalloying Effect of Chlorine in the Oxidation of TiAl Alloys, *Materials at High Temperatures* 17 (2000) 53
- [27] K. Sridharan et al., Nonsemiconductor Applications of PIII&D, in *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, ed.: A. Anders John Wiley & Sons New York (2000) 553
- [28] A. Donchev, M. Schütze, Cyclic Oxidation Behaviour of Halogen Implanted Ti-46.5Al-4(Cr, Nb, Ta, B), *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 447
- [29] A. Zeller, F. Dettenwanger, M. Schütze, Influence of Water Vapour on the Oxidation Behaviour of Titanium Aluminides, *Intermetallics* 10 (2002) 59
- [30] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press New York 2003
- [31] P.K. Chu et al., Semiconductor Applications of PIII&D, in *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, ed.: A. Anders John Wiley & Sons New York (2000) 637
- [32] H.-E. Zschau, M. Schütze, H. Baumann, K. Bethge, The Time Behaviour of Surface Applied Fluorine Inducing the Formation of an Alumina Scale on Gamma-TiAl during Oxidation at 900°C in Air, *Intermetallics* 14 (2006) 1136
- [33] A. Donchev, E. Richter, M. Schütze, R. Yankov, Oxidationsschutz für neuartige Hochtemperatur-Leichtbauwerkstoffe durch Ionenimplantation, Schlussbericht AiF-Nr. 104 ZBG, DECHEMA e.V. Frankfurt/Main 2005
- [34] A. Donchev, M. Schütze, Oxidationsschutz durch Halogene, *MO – Metalloberfläche* 58/9 (2004) 32

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

- A. Donchev, H.-E. Zschau, M. Schütze;
The halogen effect for improving the oxidation resistance of TiAl-Alloys,
Materials at High Temperatures 22/3-4 (2005) 309
- A. Donchev, M. Schütze;
Improvement of the oxidation behaviour of TiAl-alloys by treatment with halogens,
Intermetallics 14 (2006) 1168
- A. Donchev, M. Schütze;
Oxidationsschutz durch Fluorbehandlung,
MO-Metaloberfläche 60/12 (2006) 26
- R.A. Yankov, N. Shevchenko, A. Rogozin, M.F. Maitz, E. Richter, W. Möller, A. Donchev, M. Schütze;
Reactive plasma immersion ion implantation for surface passivation,
Surface and Coatings Technology 201 (2007) 6752
- A. Donchev, E. Richter, M. Schütze, R. Yankov;
Improving the Oxidation Resistance of TiAl-Alloys with Fluorine,
to be published in Journal of Alloys and Compounds, available online February 7th 2007
- A. Donchev, M. Schütze;
Improving the Oxidation Resistance of γ -Titanium Aluminides by Halogen Treatment,
Materials and Corrosion (in press)

Konferenzbeiträge

- A. Donchev, H.-E. Zschau, M. Schütze;
The halogen effect for improving the oxidation resistance of TiAl-Alloys,
6th International Conference on the Microscopy of Oxidation, April 4th – 6th 2005 Birmingham/Great Britain, Proceedings University Birmingham/UK (2006) p. 139
- M. Schütze, A. Donchev, R.A. Yankov, E. Richter;
TiAl alloys with higher oxidation resistance,
Materials forum at the Hannover fair, April 11th – 15th 2005 Hannover/Germany
- A. Donchev, E. Richter, M. Schütze, R. Yankov;
Improvement of the oxidation behaviour of TiAl-alloys by treatment with halogens,
European congress on advanced materials and processes Euromat 2005, September 5th – 8th 2005 Prague/Czech Republic
- E. Richter, R.A. Yankov, W. Möller, A. Donchev, M. Schütze;
Efficient oxidation protection of γ -TiAl alloys by ion implantation of halogens,
1st Conference on novel applications of surface modification, September 18th – 21st 2005 Chester College/Great Britain
- R.A. Yankov, N. Shevchenko, A. Rogozin, M.F. Maitz, E. Richter, W. Möller, A. Donchev, M. Schütze;
Reactive plasma immersion ion implantation for surface passivation,
8th International workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition PBII&D, September 18th – 22nd 2005 Chengdu/China

- R. Yankov, A. Donchev, M. Schütze, E. Richter;
Ion implantation of halogens: a promising technique for enhancing the high-temperature oxidation resistance of TiAl alloys,
Spring meeting of the working group "solid state physics" of the German Physical Society (DPG, Deutsche Physikalische Gesellschaft) March 26th – 31st 2006 Dresden/Germany
- A. Donchev, P. Masset, H.-E. Zschau, M. Schütze;
High temperature oxidation protection of TiAl-alloys by using the fluorine effect,
3rd International Workshop on γ -TiAl Technologies, May 29th – 31st 2006 Bamberg/Germany, Book of abstracts GfE (2006) p. 18, Proceedings on CD GfE (2006)
- A. Donchev, E. Richter, M. Schütze, R. Yankov;
Improving the Oxidation Resistance of TiAl-Alloys with Fluorine,
12th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry September 17th – 22nd 2006 Vienna/Austria
Book of abstracts University of Vienna (2006) O 30
- R. Yankov, E. Richter, A. Donchev, M. Schütze;
Efficient oxidation protection of γ -TiAl alloys by ion implantation of halogens,
15th International Conference on Ion Beam Modification of Materials IBMM 2006, September 18th – 22nd 2006 Taormina/Italy
- P. Masset, A. Donchev, H.-E. Zschau, M. Schütze;
Recent developments in the high temperature oxidation protection of TiAl-alloys by using the fluorine effect,
Eurocorr 2006, September 22nd – 28th Maastricht/Netherlands, Proceedings on CD NCC (2006)
- A. Donchev, M. Schütze, J. Heller, M. Scheydecker;
Oxidationsschutz für Titanaluminidbauteile durch Oberflächenbehandlung mit Fluor,
Oberflächentage 2006, September 27th – 29th 2006 Bonn/Germany
Book of abstracts ZVO (2006) p. 22, Proceedings on CD ZVO Bonn/Germany (2006) (ISBN: 978-3-9806061-6-5)
- A. Donchev, M. Schütze;
The halogen effect for improving the oxidation resistance of TiAl-alloys,
EFC Workshop Protective Systems for High Temperature Applications: From Theory to Industrial Implementation, October 12th – 13th 2006 Frankfurt am Main/Germany, Book of abstracts DECHEMA Frankfurt am Main/Germany (2006) p. 25
- R.A. Yankov, A. Kolitsch, A. Rogozin, M. Steinert, A. Donchev, M. Schütze;
Oxidation-resistant γ -TiAl alloys produced by ion implantation of fluorine,
E-MRS Spring symposium, May 28th – June 1st 2007 Strasbourg/France
- R.A. Yankov, A. Kolitsch, M. Steinert, A. Donchev, M. Schütze;
Oxidation-resistant TiAl alloys produced by plasma immersion ion implantation of fluorine,
9th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, September 2nd – 6th 2007 Leipzig/Germany
- A. Donchev, A. Kolitsch, M. Schütze, R. Yankov;
Fluorine surface treatment of TiAl-alloys for aerospace applications,
Euromat 2007, September 24th – 28th 2007 Nuremberg/Germany

Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.

Danksagung

Das Projekt wurde aus dem Etat des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Eorschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert, wofür an dieser Stelle sehr herzlich gedankt sei.